

*Universidad de Zaragoza. Escuela de Ingeniería y
Arquitectura. Departamento de Ingeniería Química
y Tecnologías del Medio Ambiente.*

Proyecto Fin de Carrera

Isaac Cabañero Sueiro



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

*Estudio cinético sobre la
devolatilización del cardo (1/2).*

Director: Carmen Bartolomé Rubio

Ponente: Uxue Alzueta Ania

Septiembre 2011

A mis padres porque siempre me han dado lo que necesitaba.
A mi familia y amigos por preguntarme cómo progresaba con el proyecto y cuándo lo
acababa.

Estudio cinético sobre la devolatilización del cardo.

Resumen

En la actualidad se están buscando alternativas para evitar la emisión masiva de CO₂ a la atmósfera proveniente de la combustión de combustibles fósiles para obtención de energía. Una de ellas es el uso de la biomasa como sustituta de estos combustibles tradicionales.

Para poder aplicar este combustible a los procesos térmicos de aprovechamiento energético es necesario caracterizar el material a utilizar, así como determinar su comportamiento en determinadas condiciones. El objetivo principal de este proyecto consiste en hallar el modelo cinético que describa el proceso de pirólisis de un material biomásico como es el cardo, junto con la determinación de sus parámetros cinéticos de energía de activación, factor pre-exponencial y orden de reacción a partir de unos datos experimentales de laboratorio. La justificación de este análisis se basa en la necesidad de conocimiento y control de la etapa de devolatilización del combustible, previa a la combustión propiamente dicha.

En primer lugar se ha hecho un amplio estudio bibliográfico con el fin de conocer los modelos cinéticos que otros autores han empleado para describir la cinética de pirólisis de otros materiales. Se ha constatado que existen modelos diferentes según el tipo de biomasa y las condiciones de operación: atmósfera inerte u oxidativa, sistema experimental (horno o balanza termogravimétrica), diámetro de las partículas, tasa de calentamiento, etc.

Para alcanzar el objetivo del proyecto se parte de varios experimentos con cardo en una termobalanza. Con ellos se simulan los diferentes modelos en los intervalos de temperatura correspondientes a la pérdida de los diferentes componentes que se desprenden en el proceso de devolatilización, consiguiendo de esta forma el mejor ajuste posible (teórico-experimental). Como herramienta de simulación se ha utilizado el programa EXCEL para obtener los parámetros cinéticos.

Utilizando el modelo obtenido se compara la cinética de devolatilización del cardo con las obtenidas en la bibliografía estudiada para otras biomásas disponibles actualmente. Finalmente, se evalúa la influencia del diámetro de partícula y la tasa de calentamiento en el proceso de devolatilización.

Índice

Capítulo 1. Introducción. La biomasa	8
1.1. Objetivo del Proyecto de Fin de Carrera	10
Capítulo 2. Estudio del Estado del Arte	11
Capítulo 3. Procedimiento Experimental	12
Capítulo 4. Análisis estadístico de los resultados para $dp < 0.5$ mm	35
Capítulo 5. Conclusiones	42
Capítulo 6. Referencias Bibliográficas	45

Índice de tablas

Capítulo 2. Estudio del Estado del Arte

Tabla 2.1. Constantes cinéticas obtenidas del Estudio del Estado del Arte

Tabla 2.2. Constantes cinéticas obtenidas del Estudio del Estado del Arte (2)

Tabla 2.3. Constantes cinéticas obtenidas del Estudio del Estado del Arte (3)

Tabla 2.4. Variación de las constantes cinéticas con la tasa de calentamiento

Tabla 2.5. Variación de las constantes cinéticas con el tamaño de partícula

Tabla 2.6. Expresiones algebraicas de los mecanismos de reacción más conocidos que operan en estado sólido [30]

Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Tabla 3.1. Análisis inmediatos y elemental del cardo (*Cynara cardunculus*)

Tabla 3.2. Valores obtenidos de las constantes cinéticas para las funciones F_n ($n=1.7$) y Z_h del artículo [30] y para las funciones A_n ($n=0.4$) y D_3 del artículo [27]

Tabla 3.3. Valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32]

Tabla 3.4. Comparación de los valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32] entre $dp < 0.5$ mm y $dp < 1$ mm

Tabla 3.5. Valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32] tras reducir el intervalo de temperatura de estudio

Tabla 3.6. Comparación de los valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32] entre $dp < 0.5$ mm y $dp < 1$ mm tras reducir el intervalo de temperatura de estudio

Índice de figuras

Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Figura 3.1. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 5 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

Figura 3.2. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

Figura 3.3. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 20 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

Figura 3.4. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 30 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

Figura 3.5. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 20 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 1 mm

Figura 3.6. Comparación entre gráficas de velocidad de devolatilización del cardo para diferentes tamaños de partícula para una tasa de calentamiento de 20 °C/min

Figura 3.7. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores medios de las constantes cinéticas para la función F_n ($n=1.7$) [30]

Figura 3.8. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores obtenidos del ajuste cinético para la función F_n ($n=1.7$) [30]

Figura 3.9. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de 5 °C/min y para un valor de $\lambda = -0.075$

Figura 3.10. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de 5 °C/min y para un valor de $\lambda = -0.125$

Figura 3.11. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de 20 °C/min y para un valor de $\lambda = -0.075$

Figura 3.12. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de 20 °C/min y para un valor de $\lambda = -0.125$

Figura 3.13. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores medios de las constantes cinéticas para la función Z_h [30]

Figura 3.14. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores obtenidos del ajuste cinético para la función Z_h [30]

Figura 3.15. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 30 °C/min con valores medios de las constantes cinéticas para la función Z_h [30]

Figura 3.16. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 30 °C/min con valores obtenidos del ajuste cinético para la función Z_h [30]

Figura 3.17. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función Z_h con el método Mixto para un valor de β de 10 °C/min y para un valor de $\lambda = 0.1$

Figura 3.18. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función Zh con el método Mixto para un valor de β de 30 °C/min y para un valor de $\lambda = 0.1$

Figura 3.19. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 5 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.20. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 10 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.21. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.22. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 30 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.23. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula < 1 mm

Figura 3.24. Rectas de ajuste para los diferentes experimentos de laboratorio

Figura 3.25. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 5 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.26. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 10 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.27. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.28. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 30 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

Figura 3.29. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula < 1 mm

Figura 3.30. Rectas de ajuste mejorado para los diferentes experimentos de laboratorio

Capítulo 4. Análisis estadístico de los resultados para $dp < 0.5$ mm

Figura 4.1. Gráfica de Ajuste lineal entre la Energía de activación y la Tasa de calentamiento

Figura 4.2. Gráfica de Ajuste alternativo entre la Energía de activación y la Tasa de calentamiento

Figura 4.3. Gráfica de Ajuste lineal entre el Factor pre-exponencial y la Tasa de calentamiento

Figura 4.4. Gráfica de Ajuste alternativo entre el Factor pre-exponencial y la Tasa de calentamiento

Figura 4.5. Gráfica de Ajuste lineal entre la Constante T_{50} y la Tasa de calentamiento

Figura 4.6. Gráfica de Ajuste alternativo entre la Constante T_{50} y la Tasa de calentamiento

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN. LA BIOMASA

La biomasa es un vector energético almacenado en los vegetales a través del proceso fotosintético en el que utilizan la radiación solar para transformar la materia inorgánica como el CO₂, las sales minerales y el agua en materia orgánica.

Según la definición de la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588, la biomasa es “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización” [1]. Estos últimos se refieren al carbón, al petróleo y al gas natural que se formaron hace millones de años y no son comparables a la biomasa ya que la combustión de ésta no contribuye al aumento del efecto invernadero porque el carbono (CO₂) liberado forma parte de la atmósfera actual (es el que absorben las plantas durante su crecimiento).

¿Por qué hay que impulsar las energías renovables?

En primer lugar porque éstas son inagotables, abundantes y variadas en comparación con los combustibles fósiles. Además, con el uso de las energías renovables no se producen gases de efecto invernadero (GEI) adicionales durante el proceso de obtención de energía y esto es muy importante para que todos los países que firmaron el Protocolo de Kyoto (los países se comprometieron en 1997, pero entró en vigor en 2005) lo cumplan. Según el reparto de emisiones que se hizo en la Unión Europea, España sólo podría emitir como máximo un 15% más de emisiones de GEI respecto al año base (1990). Sin embargo, esto no se ha podido cumplir ya que en el año 2007 se emitieron un 50% más [2]. Esto es debido a que España creció mucho económicamente desde el año 1990 con un aumento del transporte, la industria y el consumo energético de las familias. Para reducir estas emisiones existen varias alternativas como: impulsar las energías renovables, aumentar la eficiencia tecnológica, invertir en I+D y hacer uso de la energía nuclear.

A la hora de fijarnos en la alternativa del empleo de fuentes de energía renovables frente al empleo de combustibles fósiles y con el fin de reducir la contaminación hemos de tener en cuenta la biomasa.

La energía que se obtiene de la biomasa se libera en la combustión cuando se rompen los enlaces de los compuestos orgánicos, dando como productos finales mayoritarios dióxido de carbono y agua.

En el Anexo 1 de este PFC se habla más detenidamente de la procedencia de la biomasa, sus aplicaciones en el ámbito energético, las ventajas e inconvenientes que puede representar su uso; también se realiza una comparación con el uso de combustibles fósiles; luego se indican los procesos que existen actualmente para transformar la biomasa en energía, en especial la pirólisis que es el proceso experimental al que se han sometido las muestras de cardo a escala de laboratorio mediante la balanza termogravimétrica. En otro subapartado se muestra el papel que tiene la biomasa en Europa y en España desde el punto de vista energético y su tendencia en el cumplimiento de propuestas políticas que

promueven la ampliación de su uso. A continuación se explica cómo la co-combustión de biomasa con carbón es actualmente una de las formas eficaces de producir energía de forma más limpia y cómo el cardo puede formar un papel muy importante en este proceso. Finalmente se describen las etapas físicas y químicas de un proceso de pirólisis y la balanza termogravimétrica utilizada como sistema experimental.

En España se pretende obtener en 2010 un 12% de energía primaria [1] a partir de energías renovables y para ello es necesario potenciar la co-combustión en centrales térmicas de carbón con los cultivos energéticos.

¿Por qué el cardo es un buen cultivo energético? Por su alto PCI, porque es una planta autóctona que se adapta bien a zonas áridas cuya producción es alta de 15-25 toneladas por hectárea y año; además, contiene menos S y N que los carbones, así se generan menos lluvias ácidas durante su combustión

Existen distintos tipos de procesos que permiten un aprovechamiento energético de la biomasa. Éstos se pueden clasificar en: métodos termoquímicos (pirólisis, combustión y gasificación) y métodos biológicos (fermentación alcohólica y fermentación metánica). El proceso del que proceden los datos experimentales del cardo es una pirólisis realizada a escala de laboratorio en una balanza termogravimétrica, la cual registra los datos de cómo evoluciona la masa de la muestra con el tiempo y la temperatura. Es importante estudiar en primer lugar la pirólisis ya que es la primera etapa de la combustión o gasificación.

Finalmente ¿por qué es importante conocer la cinética? Porque así se pueden diseñar mejor los reactores en los que se llevan a cabo los procesos termoquímicos (pirólisis, gasificación, combustión o co-combustión) a gran escala. De esta forma, una vez conocida la ecuación cinética se puede calcular la conversión que se obtiene en un reactor dependiendo del tiempo de residencia, de las propiedades de la biomasa y del medio de reacción.

1.1. OBJETIVO DEL PROYECTO DE FIN DE CARRERA

El objetivo principal de este Proyecto Fin de Carrera consiste en encontrar un modelo cinético que describa el proceso de devolatilización del cardo durante la pirólisis a diferentes tasas de calentamiento a partir de unos datos experimentales de laboratorio procedentes de una balanza termogravimétrica. Para encontrar este modelo cinético se ha realizado un amplio estudio bibliográfico de procesos de pirólisis y de combustión de biomásas que han realizado otros autores y se han aplicado estos modelos teóricos a los datos experimentales del cardo hasta encontrar uno que ajuste bien y, a la vez, tenga sentido físico respecto a los resultados obtenidos en la bibliografía estudiada. Como herramienta de simulación se ha utilizado el EXCEL. Específicamente para este modelo lo que se obtienen son las constantes cinéticas del proceso: energía de activación y factor pre-exponencial. Estos resultados se compararán con otros obtenidos en la bibliografía para otras biomásas disponibles actualmente. Finalmente, se verá cómo influyen el diámetro de partícula y la tasa de calentamiento en el proceso de devolatilización.

Para concluir la Introducción se describen a continuación los capítulos que se van a ver desarrollados en este Proyecto Fin de Carrera:

- En el capítulo 2 se muestran: los usos que actualmente se dan a la biomasa, los modelos cinéticos específicos utilizados por otros autores para otras biomásas y sus resultados, los conceptos generales cinéticos de devolatilización y las conclusiones obtenidas tras el estudio bibliográfico.
- En el capítulo 3 se indica paso a paso cómo se ha encontrado la cinética correcta estudiando los resultados simulados y comparándolos con los del estudio bibliográfico para darles un sentido físico. A su vez se muestran en forma de tablas y gráficas algunos resultados obtenidos tras las simulaciones. El resto de gráficas pueden verse en los Anexos.
- En el capítulo 4 se realiza un estudio estadístico que relaciona la energía de activación, el factor pre-exponencial y la temperatura a la que se llega cuando se ha perdido un 50 % del peso inicial de la muestra durante el proceso de pirólisis con la tasa de calentamiento. También se explica la influencia del tamaño de partícula del cardo en el proceso de devolatilización.
- En el capítulo 5 se hace un balance del proyecto en sí mismo con los resultados obtenidos y los objetivos conseguidos, así como indicaciones de posibles estudios posteriores.
- Para terminar, en el capítulo 6 se muestran las fuentes bibliográficas consultadas y las referencias concretas utilizadas durante todo el proyecto.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE

Se ha ido estudiando cada artículo científico y recopilando información de los mismos según los siguientes apartados:

- Introducción
- Modelado cinético
- Cinéticas de devolatilización

En la Introducción se explica en qué casos se utiliza la biomasa, en el Modelado cinético se indican datos puntuales sobre cada artículo y otros estudios referenciados en dichos artículos y, por último, en el apartado de Cinéticas de devolatilización se muestran las ecuaciones de devolatilización de biomasa que se han observado en el Estudio del Estado del Arte. Todo esto se explica más detenidamente en el Anexo 2.

La biomasa se utiliza actualmente como fuente complementaria de energía que reduce la contaminación ambiental y es imprescindible en los países en vías de desarrollo ya que carecen de electricidad.

A continuación se indica en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 un resumen de las condiciones experimentales y resultados obtenidos en condiciones dinámicas con biomasas de la bibliografía de forma que sirva para tener una referencia para encontrar la cinética adecuada para nuestro caso experimental tras las simulaciones pertinentes.

Tabla 2.1. Constantes cinéticas obtenidas del Estudio del Estado

Autores y referencia	Muestra, tamaño y masa	Sistema experimental	Intervalo de temperatura (°C) de devolatilización	Mecanismo de reacción	Constantes cinéticas y coeficiente de regresión: E (kJ/mol), A (min⁻¹), n y R²
Wilson y cols. [31]	Bagazo	TGA (pirólisis) 10 °C/min	234.57-397.61	Reacción química F _n $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	460.60/2.26*10 ⁴ /1/0.99
	Tallos de palma		180.55-334.17		542.07/1.38*10 ⁴ /1/0.99
	Cáscaras de anacardo		203.13-343.02		293.48/2.41*10 ⁴ /1/0.97
	Cáscara de café		218.75-352.74		370.80/1.98*10 ⁴ /1/0.99
	Planta de sisal		122.83-353.18		239.44/3.09*10 ⁴ /0/0.99
Melgar y cols. [32]	Corteza de pino, 2-6 mm	TGA (pirólisis)		Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	Para 15 °C/min: 208.86/7.69*10 ⁴ /1/0.97
Deng Na y cols. [22]	Bastoncillos de algodón	TGA (pirólisis) 20 °C/min	201–421	Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	84.45/4.07*10 ⁶ /1/0.99
	Papel higiénico		271–411		170.11/6.91*10 ¹³ /1/0.99
	Gasa		265–424		185.85/7.62*10 ¹⁴ /1/0.99
	Algodón absorbente		284–423		198.23/7.70*10 ¹⁵ /1/0.99
Zhou y cols. [33]	Serrín de madera de pino, 5 mg, 0.150 mm	TGA (pirólisis) 20 °C/min	261–416	Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	112/7.95*10 ⁸ /1/0.98
Hale Sutcu [34]	Caña o junco, 20 mg, 0.250 mm	TGA (pirólisis) 10 °C/min	146–362	Reacción química F ₁ $\frac{dW}{dT} = k(T) * W_n$	65.31/7.32*10 ⁴ /1/_
Conesa y cols. [27]	Papel de celulosa Whatman nº 6	TGA (pirólisis)		Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	217.1/3*10 ¹⁷ /1/_

Tabla 2.2. Constantes cinéticas obtenidas del Estudio del Estado del Arte (2)

Autores y referencia	Muestra, tamaño y masa	Sistema experimental	Intervalo de temperatura (°C) de devolatilización	Mecanismo de reacción	Constantes cinéticas y coeficiente de regresión: E (kJ/mol), A (min⁻¹), n y R²
Gil y cols. [35]	Serrín de pino, carbón bituminoso y sus mezclas, 5 mg, 0.075-0.150 mm	TGA (co-combustión) 10 °C/min	Etapa B (100% pino): 196–364 (desprendimiento y combustión de los volátiles del pino) Etapa C (100% pino): 364–487 (oxidación del ‘char’ del pino) Etapa D (100% carbón): 316–615 (combustión del carbón)	Etapas B y D: Reacción química F ₁ Etapa C: Difusión D ₃ ó D ₄ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	Etapa B (100% pino): 102.30/6.60*10 ⁸ /1/0.99 Etapa C (100% pino) para D ₃ : 236.10/1.50*10 ¹⁶ /_/0.99 Etapa C (100% pino) para D ₄ : 219.00/6.00*10 ¹⁴ /_/0.99 Etapa D (100% carbón): 157.00/6.10*10 ⁹ /_/0.99
Yorulmaz y cols. [13]	Muestras por separado de pino, MDF (medium density fiber-M), partículas y madera contrachapada, 5 mg, 0.300-0.850 mm	TGA (combustión)	Valores para tasa de calentamiento de 20 °C/min para el pino: 1ª región (pérdida de humedad y algunos volátiles): 30–280 2ª región (liberación y combustión de volátiles): 280–400 3ª región (combustión del ‘char’): 400-555	Difusión D ₄ (2ª región) y D ₂ (3ª región) $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	2ª región 128.54//1.04*10 ¹⁰ /_/0.99 3ª región 15.92/7.42/_/0.91

Tabla 2.3. Constantes cinéticas obtenidas del Estudio del Estado del Arte (3)

Autores y referencia	Muestra, tamaño y masa	Sistema experimental	Intervalo de temperatura (°C) de devolatilización	Mecanismo de reacción	Constantes cinéticas y coeficiente de regresión: E (kJ/mol), A (min⁻¹), n y R²
Guo y cols. [18]	Cáscara de palma, 10 mg, 1-2 mm	Horno (pirólisis)	_____	Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	Para 5 °C/min: 54.10/7.45*10 ³ /1.02/0.98 Para 10 °C/min: 54.80/9.74*10 ³ /1.07/0.99 Para 20 °C/min: 55.20/1.12*10 ⁴ /0.98/0.99 Para 30 °C/min: 55.30/1.36*10 ⁴ /1.04/0.98
Williams y cols. [15]	Pizarra bituminosa (petróleo en roca) de 3 lugares distintos de Pakistán, 0.5 ± 1 mm	TGA (pirólisis)	200-620	Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	Todas para 5 °C/min Kark: 94.00/2.70*10 ⁹ /1/0.99 Malgeen: 94.00/7.80*10 ⁷ /1/0.99 Dharangi: 77.00/2.90*10 ⁸ /1/0.99
Jaber y cols. [16]	Pizarra bituminosa (petróleo en roca) de 2 lugares distintos de Jordania, <0.85 mm	TGA (pirólisis)	200-550	Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	Todas para 30 °C/min Ellujjun: 65.00/1.16*10 ³ /1/>0.95 Sultani: 61.30/5.12*10 ² /1/>0.95

En la mayoría de los estudios de pirólisis que se encuentran en la literatura, el mecanismo que controla la velocidad del proceso es la reacción química y el valor del orden de reacción con respecto al sólido es igual a la unidad, lo que se interpreta como una descomposición homogénea que conduce a una velocidad de reacción que depende proporcionalmente de la masa restante. Sin embargo, también existen valores de orden de reacción diferente a la unidad. Estos valores se deben a la presencia de un material heterogéneo, a la variación de la superficie de reacción durante el proceso de pirólisis y también a la considerable influencia de los efectos de difusión masiva. Gómez y cols. [36] simularon la pirólisis de la lignina con un orden de reacción igual a tres.

Por otra parte, también se aprecia que los mecanismos de difusión controlan total o parcialmente los procesos de combustión o co-combustión.

Como curiosidad, existen estudios cinéticos de biomasa en los que la energía de activación y el factor pre-exponencial varían al modificar la tasa de calentamiento ([13], [15], [16] [18], [32], [39]) y también el tamaño de partícula ([32]). En la Tabla 2.4 y en la Tabla 2.5 se pueden apreciar ambos fenómenos:

Tabla 2.4. Variación de las constantes cinéticas con la tasa de calentamiento

Autores y referencia	Muestra	Sistema experimental y mecanismo de reacción	Constantes cinéticas y coeficiente de regresión: E (kJ/mol), A (min⁻¹), n y R²
Guo y cols. [18]	Cáscara de palma	Horno (pirólisis) Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	Para 5 °C/min: 54.10/7.45*10 ³ /1.02/0.98 Para 10 °C/min: 54.80/9.74*10 ³ /1.07/0.99 Para 20 °C/min: 55.20/1.12*10 ⁴ /0.98/0.99 Para 30 °C/min: 55.30/1.36*10 ⁴ /1.04/0.98
Melgar y cols. [32]	Corteza de pino	TGA (pirólisis) Muestra 2-6 mm 2 L/min N ₂ Reacción química F ₁ $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	Para 10 °C/min: 184.02/2.90*10 ⁴ /1/0.97 Para 15 °C/min: 208.86/7.69*10 ⁴ /1/0.97 Para 20 °C/min: 227.58/1.51*10 ⁵ /1/0.97

Tabla 2.5. Variación de las constantes cinéticas con el tamaño de partícula

Autores y referencia	Muestra	Sistema experimental y mecanismo de reacción	Constantes cinéticas y coeficiente de regresión: E (kJ/mol), A (min⁻¹), n y R²
Melgar y cols. [32]	Corteza de pino	<p>TGA (pirólisis)</p> <p>Para 15 °C/min 2 L/min N₂</p> <p>Reacción química F₁</p> $\frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha)$	<p>Muestra 2-6 mm: 208.86/7.69*10⁴/1/0.97</p> <p>Muestra 6-12 mm: 220.01/8.86*10⁴/1/0.97</p> <p>Muestra 12-19 mm: 242.98/1.37*10⁵/1/0.97</p>

Hay otros investigadores a los que también les ocurrió algo similar: Arsenau y cols. [40] obtuvieron dos energías de activación diferentes en distintos rangos de temperaturas. Sin embargo, Agrawal [41] informó sobre una energía de activación aparente como función de la temperatura, que puede ser debido a limitaciones de transferencia de calor (mediciones inexactas de temperatura, gradientes de temperatura dentro de la muestra) y a aproximaciones matemáticas.

Partiendo de la ecuación de Arrhenius y de la definición de velocidad de reacción (ver Anexo 2) se obtiene una tercera fórmula de la que hay encontrar los valores de las constantes cinéticas y el mecanismo de reacción que controla el proceso de devolatilización del cardo, objetivo principal de este Proyecto Fin de Carrera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} * f(\alpha) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Esta expresión última se puede resolver por diferentes procedimientos matemáticos según la bibliografía (se ve con mayor detalle en el Anexo 2):

- Aplicando la regla de Cauchy y tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{A * R}{\beta * E_a} - \frac{E_a}{R * T} \quad (\text{Ecuación 9})$$

- Método de Coats-Redfern:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\left(\frac{A^* R}{\beta^* E_a} \right) * \left(1 - \frac{2^* R^* T}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{R^* T} \quad (\text{Ecuación 10})$$

- Para el caso de que el mecanismo que controle la velocidad sea la reacción química de primer orden existe otra solución analítica:

$$\ln [-\ln (1-\alpha)] = \ln \left[\left(\frac{A^* R^* T^2}{\beta^* E_a} \right) - \frac{E_a}{R^* T} \right] \quad (\text{Ecuación 12})$$

Las funciones que pueden adoptar $g(\alpha)$ son muy variadas tal como se muestra en la Tabla 2.6:

Tabla 2.6. Expresiones algebraicas de los mecanismos de reacción más conocidos que operan en estado sólido [30]

Mechanism	Symbol	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Chemical reaction			
First-order	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Second-order	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Third-order	F3	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$
n th-order	F n	$(1 - \alpha)^n$	$[(1 - \alpha)^{1-n} - 1]/n - 1$
Random nucleation and nuclei growth			
Bi-dimensional	A2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Tree-dimensional	A3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Limiting surface reaction between both phases			
One dimension	R1	1	α
Two dimensions	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Three dimensions	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Diffusion			
One-way transport	D1	$1/2\alpha$	α^2
Two-way transport	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
Three-way transport	D3	$(2/3)(1 - \alpha)^{2/3}/1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein equation	G-B	$(2/3)(1 - \alpha)^{1/3}/1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$
Zhuravlev equation	Zh	$(2/3)(1 - \alpha)^{5/3}/1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$

Éstas dependen del mecanismo que controle la reacción y del tamaño y forma de las partículas reactantes [35] y quedan explicadas con mayor detalle en el Anexo 2.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio parte de una serie de datos experimentales de balanza termogravimétrica (TGA) de cardo triturado para un diámetro de partícula $dp < 0.5$ mm desde temperatura ambiente (unos 20 °C) hasta 800 °C con diferentes tasas de calentamiento: 5, 10, 20 y 30 K/min. Así mismo, también se cuenta con unos datos TGA de cardo con $dp < 1$ mm a una tasa de calentamiento de 20 K/min para ver la influencia del tamaño de partícula al modelo cinético óptimo que describe el proceso experimental de pirólisis, objetivo principal de este proyecto.

A continuación se indican los valores característicos del análisis inmediato y del análisis elemental del combustible a estudiar (cardo: *Cynara cardunculus*), ver Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Análisis inmediatos y elemental del cardo (*Cynara cardunculus*)

Parámetro	Cardo
Análisis Inmediato (% en peso)	
Humedad	10.09
Cenizas	5.94
Volátiles	73.8
Carbono fijo	10.17
Análisis elemental (% en peso, b.s.)	
Carbono	46.25
Hidrógeno	4.94
Nitrógeno	1.05
Azufre	0.12
Cloro	0.95

Lo que se puede apreciar en la bibliografía estudiada es que los intervalos de temperatura en los que se ha aplicado la cinética se corresponden aproximadamente con el comienzo y el final del pico de devolatilización de las gráficas de velocidad obtenidas mediante termobalanza como ocurre en el artículo [35].

Como se puede ver más abajo en las Figuras 3.1 a 3.5, esto ocurre aproximadamente para el caso del cardo en el intervalo de temperaturas entre 150-450 °C con una pérdida de peso del 63 % de la muestra inicial. Al final de los experimentos de pirólisis del cardo, el ‘char’ o producto sólido aprovechable pesa aproximadamente un 23 % de la muestra inicial.

A continuación se muestran las gráficas obtenidas a partir de nuestros datos experimentales del cardo para cada tasa de calentamiento y para el diámetro de partícula mayor en las Figuras 3.1 a 3.5. En el eje Y primario se representa la velocidad con la que la muestra correspondiente pierde peso (en masa o en porcentaje en peso respecto del peso inicial) con el tiempo; en el eje Y secundario se indica el porcentaje en peso respecto del peso inicial de la muestra del experimento que aún se tiene en la balanza termogravimétrica. Se muestra la evolución de ambos parámetros respecto a la temperatura representada en el Eje X.

a) $dp < 0.5 \text{ mm}$, $\beta = 5 \text{ K/min}$

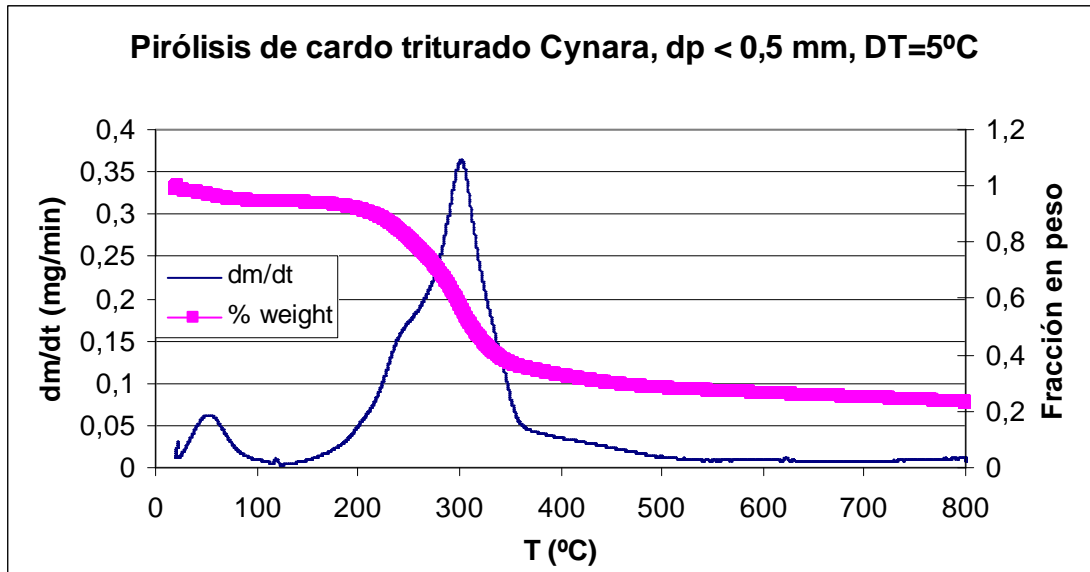


Figura 3.1. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 5 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

b) $dp < 0.5 \text{ mm}$, $\beta = 10 \text{ K/min}$

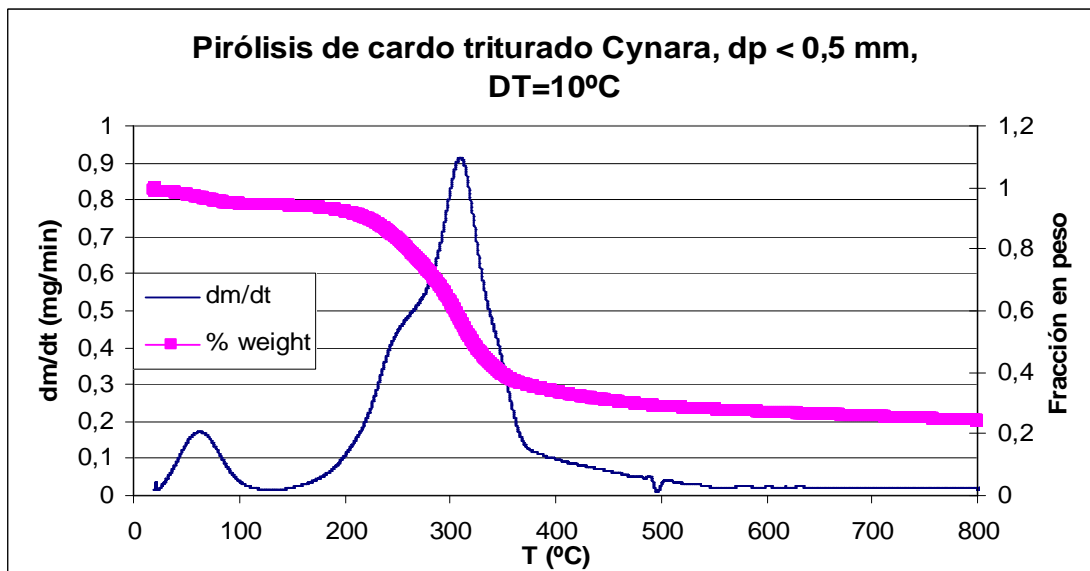


Figura 3.2. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

c) $dp < 0.5 \text{ mm}$, $\beta = 20 \text{ K/min}$

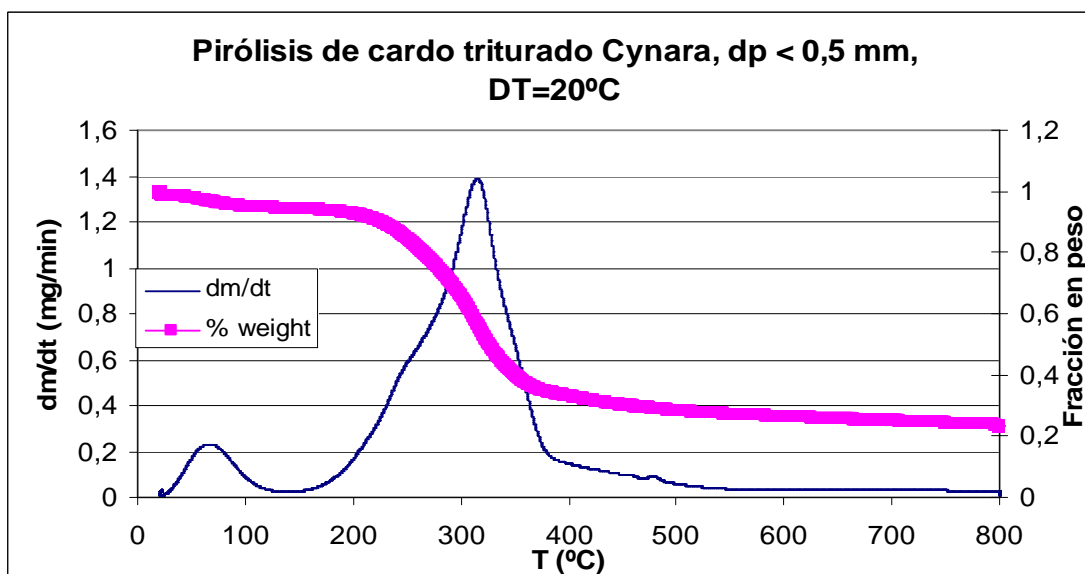


Figura 3.3. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 20°C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

d) $dp < 0.5 \text{ mm}$, $\beta = 30 \text{ K/min}$

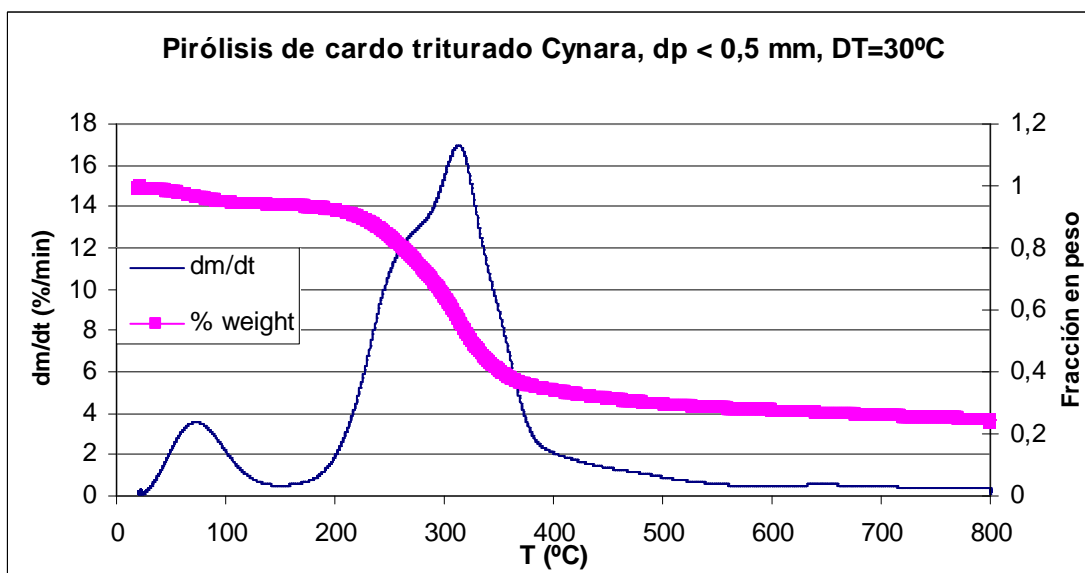


Figura 3.4. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 30°C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 0.5 mm

e) $dp < 1 \text{ mm}$, $\beta = 20 \text{ K/min}$

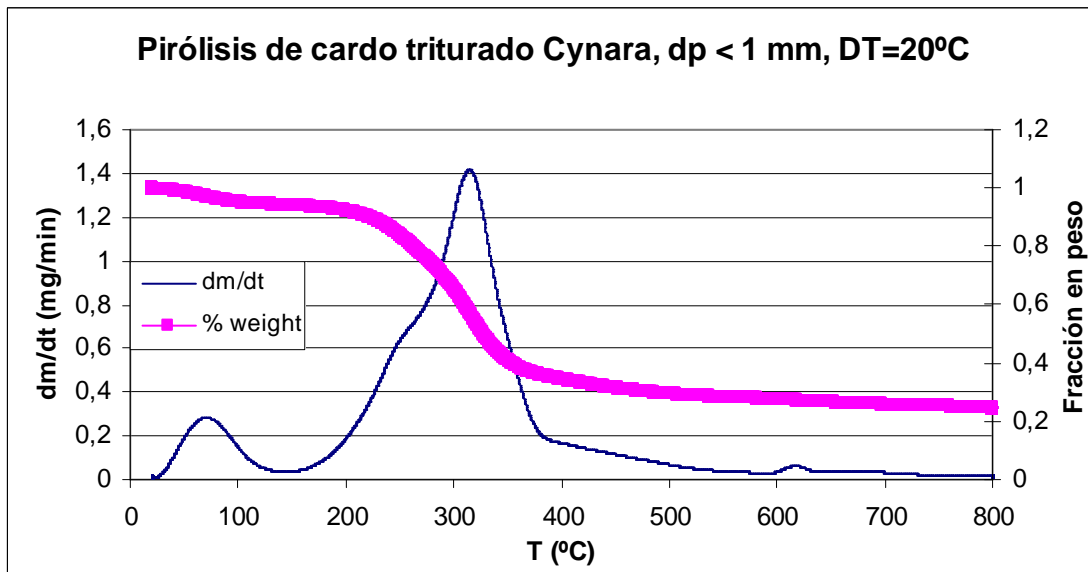


Figura 3.5. Gráfica sobre los datos experimentales termogravimétricos de cardo para una tasa de calentamiento (β) de 20 °C/min y un tamaño de partícula (dp) inferior a 1 mm

Fijándonos en las gráficas obtenidas de nuestros datos experimentales de pirólisis, se puede apreciar que el pico de devolatilización está comprendido entre los $150\text{--}450 \text{ °C}$, tanto para diferentes tasas de calentamiento como para diferentes diámetros de partícula de cardo. La única diferencia que se aprecia entre las gráficas son los valores de la velocidad de descomposición del cardo que aumentan al aumentar la tasa de calentamiento, y por tanto, se requiere menos tiempo de procesamiento.

Al comparar las gráficas con la misma tasa de calentamiento de 20 °C/min para diferentes tamaños de partícula en la Figura 3.6, se observa que son prácticamente las mismas; así que se puede suponer que la cinética de devolatilización del cardo no se ve afectada por el tamaño de partícula estudiado tal como se verificará más adelante.

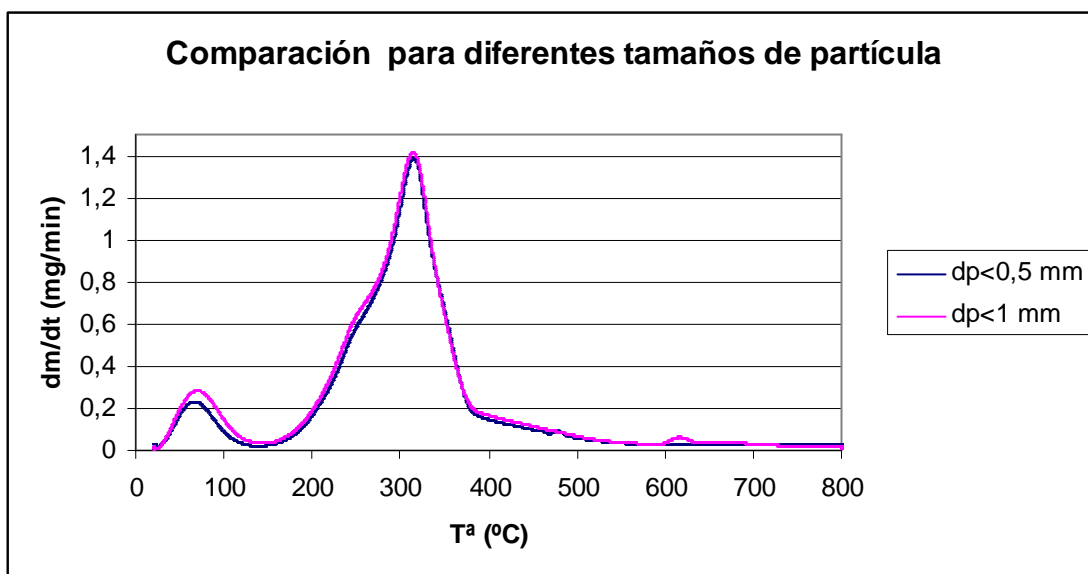


Figura 3.6. Comparación entre gráficas de velocidad de devolatilización del cardo para diferentes tamaños de partícula para una tasa de calentamiento de 20 °C/min

Por todo ello se han evaluado en primer lugar las cinéticas de los artículos científicos de pirólisis cuya biomasa también pierde sus volátiles en el rango de temperatura indicado anteriormente ([20], [22], [27], [30], [33], [34], [39], [46]). Para encontrar un mejor ajuste cinético se ha estudiado también un rango reducido del anterior intervalo a 200-400 °C y 250-350 °C. Una vez simuladas estas cinéticas con nuestros datos experimentales, se han utilizado el resto de cinéticas de pirólisis y de combustión de la bibliografía estudiada hasta encontrar una que se ajuste bien a los datos del cardo.

A continuación se indican en la Tabla 3.2 algunos resultados obtenidos tras las simulaciones aplicando las cinéticas con la Ecuación 5 y la Ecuación 9 que ya se describieron en el Estudio del Estado del Arte. En ella aparecen cuatro funciones que se corresponden con las cinéticas de reacción química F_n ($n=1.7$) y de difusión Z_h (Ecuación 9); y las dos últimas hacen referencia a los mecanismos de nucleación A_n ($n=0.4$) y de difusión D_3 (Ecuación 5).

Tabla 3.2. Valores obtenidos de las constantes cinéticas para las funciones F_n ($n=1.7$) y Z_h del artículo [30] y para las funciones A_n ($n=0.4$) y D_3 del artículo [27]

Función	dT/dt	E_a (J/mol)	A (min^{-1})
F_n ($n=1.7$)	5	74018.71	$8.43 \cdot 10^5$
	10	75922.62	$2.22 \cdot 10^6$
	20	77301.09	$5.54 \cdot 10^6$
	30	76048.16	$6.70 \cdot 10^6$
Z_h	5	137147.74	$5.15 \cdot 10^{10}$
	10	141329.69	$1.96 \cdot 10^{11}$
	20	144414.18	$6.50 \cdot 10^{11}$
	30	142152.77	$6.60 \cdot 10^{11}$
A_n ($n=0.4$)	5	174278.07	$7.98 \cdot 10^{14}$
	10	181369.91	$5.53 \cdot 10^{15}$
	20	185344.00	$2.20 \cdot 10^{16}$
	30	186433.14	$3.41 \cdot 10^{16}$
D_3	5	178302.04	$1.29 \cdot 10^{14}$
	10	182068.29	$4.85 \cdot 10^{14}$
	20	188337.04	$3.22 \cdot 10^{15}$
	30	174860.05	$2.36 \cdot 10^{14}$

El problema genérico que ha ocurrido es que se obtuvieron unos valores del factor preexponencial diferentes para cada tasa de calentamiento. Conforme aumentaba ésta, el factor pre-exponencial también crecía.

La primera medida adoptada ha sido coger la media de las constantes cinéticas obtenidas con las cuatro tasas de calentamiento para observar si realmente existe gran desviación al comparar los valores teóricos de velocidad con los valores experimentales de velocidad del proceso de pirólisis para cada tasa de calentamiento. Para ello se ha elegido una de las cinéticas [30] de pirólisis (que también se utiliza en combustión) que tiene muchas funciones posibles a elegir según ya se vio en la Tabla 2.6.

La resolución matemática para obtener las constantes cinéticas para cada tasa de calentamiento ha sido a través de la siguiente expresión que ya se vio anteriormente según la Ecuación 9:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{A * R}{\beta * E_a} - \frac{E_a}{R * T}$$

En este caso se ha elegido la que mejor regresión daba para nuestros datos experimentales (F_n para $n=1,7$ con $R^2=0,98$) y se ha procedido a ver cómo cambia el ajuste entre los datos experimentales del cardo y los datos teóricos de velocidad para cada tasa de calentamiento utilizando estos dos parámetros cinéticos medios dentro del intervalo de temperaturas que mejor regresión ha dado (150-450 °C).

Los datos experimentales de velocidad se sacan aplicando la siguiente relación que se obtiene al hacer la derivada del grado de reacción α respecto del tiempo como ya se vio anteriormente en las Ecuaciones 3 y 6 respectivamente:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{-1}{m_i - m_f} \right) * \frac{dm}{dt}$$

Los datos de $\frac{dm}{dt}$ ya disponemos de ellos directamente.

Los datos teóricos de velocidad se sacan con las siguientes expresiones genéricas (Ecuaciones 2 y 1 respectivamente):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha)$$

$$k(T) = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R * T} \right)}$$

En este caso la función de mejor ajuste es $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1,7}$, donde k es la constante cinética del proceso, A es el factor pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura en grados Kelvin.

Tal y como se ha explicado anteriormente, dado que se obtienen diferentes valores del factor pre-exponencial para cada tasa de calentamiento, se han tomado los valores medios de las dos constantes cinéticas (E y A) para la función F_n ($n=1.7$) y se han aplicado a cada uno de los experimentos:

$E_m(\text{J/mol})$	$A_m(\text{min}^{-1})$
75822.64	$3.83 * 10^6$

Aplicando el modelado anteriormente descrito, se han representado gráficamente los datos obtenidos teóricamente junto con los correspondientes a los ensayos experimentales. Las gráficas obtenidas mediante este método están en el Anexo 4 y a continuación se indican unos resultados a modo de ejemplo en la Figura 3.7 y en la Figura 3.8. La diferencia existente entre las gráficas de velocidad teóricas de estas dos figuras es que se han aplicado en la Ecuación 8 unas constantes cinéticas (E y A) diferentes: en la Figura 3.7 se han aplicado los valores de E_m y A_m ; en la Figura 3.8 se han aplicado los valores obtenidos del ajuste cinético de la Ecuación 7 para cada experimento con su tasa de calentamiento concreta.

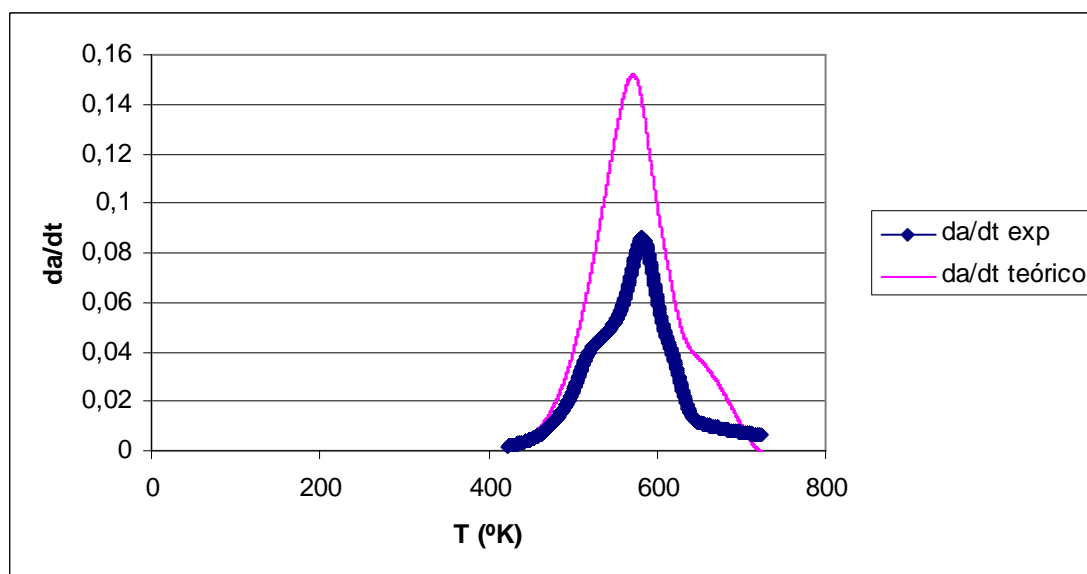


Figura 3.7. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores medios de las constantes cinéticas para la función F_n ($n=1.7$) [30]

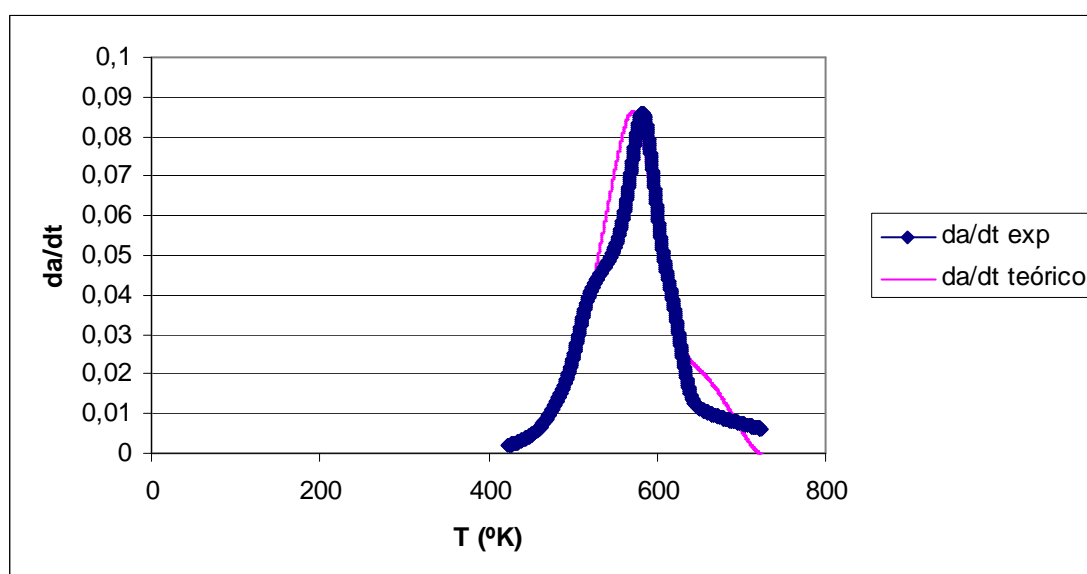


Figura 3.8. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores obtenidos del ajuste cinético para la función F_n ($n=1.7$) [30]

Se puede apreciar por las gráficas que el método de hacer la media de las constantes cinéticas no funciona bien para las tasas de calentamiento de 5, 10 y 30 °C/min. Por tanto, es necesario buscar alternativas a este método. A continuación, se plantea utilizar las constantes cinéticas medias anteriores junto a la Ecuación de Arrhenius modificada en la que el factor preexponencial tiene una dependencia con la temperatura. Esto se puede explicar con la Teoría de la Colisión que indica que sólo una pequeña fracción de todas las colisiones entre las moléculas del gas inerte son realmente efectivas, aquellas cuyas energías sean superiores a la Energía de Activación [47]. Su velocidad de colisión puede calcularse a partir de la teoría cinética de los gases:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2 = \frac{\text{número de colisiones de A con A}}{\text{tiempo} * \text{área}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

donde: σ = diámetro de la molécula, cm
 M = (masa molecular)/N, masa de una molécula, gr
 $N = 6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol, número de Avogadro
 C_A = concentración de A, mol/litro
 $n_A = N C_A / 10^3$, número de moléculas de A/cm³
 $k = 1.30 \cdot 10^{-16}$ erg/K, constante de Boltzmann (describe la relación entre la temperatura y la energía cinética para moléculas de un gas; un ergio equivale a 10^{-7} J)

Según la Teoría del Estado de Transición los reactivos se transforman en productos intermedios inestables, denominados complejos activados, que a su vez se descomponen espontáneamente para formar los productos finales. Si tenemos en cuenta estas dos teorías, se llega a la siguiente expresión, en la que el factor preexponencial no es un parámetro constante sino que depende de la temperatura:

$$k(T) = A * T^\lambda * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde el nuevo factor pre-exponencial es: $A * T^\lambda$, y λ puede tener un valor comprendido entre 0 y 1, aunque dependiendo del proceso puede alcanzar valores diferentes.

De nuevo los valores teóricos de velocidad se obtienen con las siguientes ecuaciones aplicando la Ecuación de Arrhenius modificada:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha)$$

$$k(T) = A * T^\lambda * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)}$$

Así simplemente se llevó a cabo un estudio de sensibilidad variando el valor lambda y los mejores valores obtenidos en conjunto para las cuatro tasas de calentamiento para que haya un buen ajuste entre los valores de velocidad teórica y experimental han sido de $\lambda = -0,075$ y $\lambda = -0,125$ que se representan gráficamente en el Anexo 5 y a continuación se indican unas gráficas en las Figuras 3.9 a 3.12 Para abreviar en las explicaciones futuras, la aplicación conjunta del método de los valores medios de las constantes cinéticas con el

método de la Ecuación de Arrhenius modificada, se va a denominar a partir de ahora método Mixto.

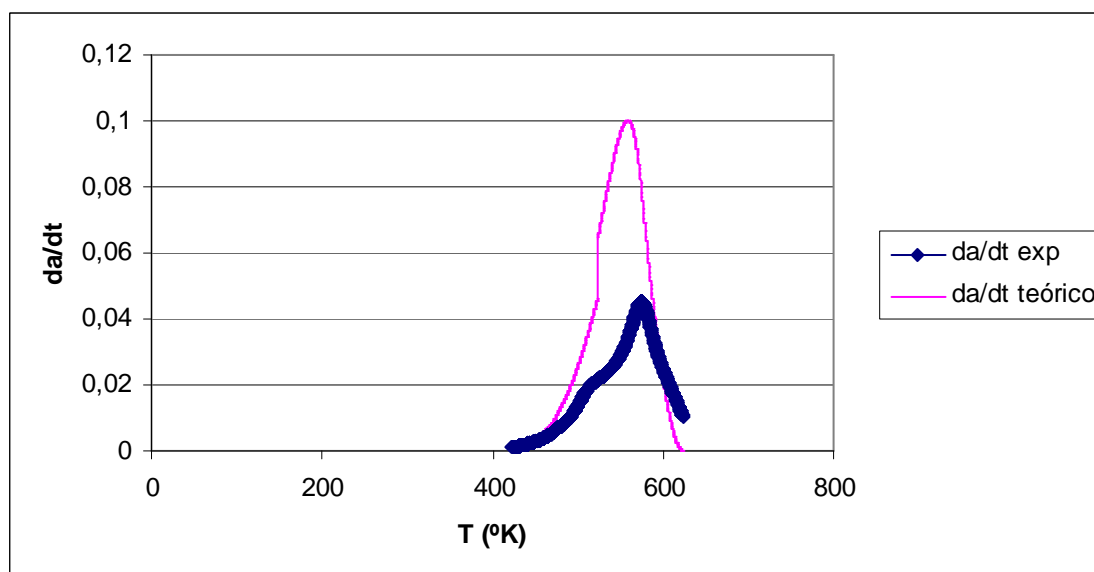


Figura 3.9. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de $5\text{ }^{\circ}C/min$ y para un valor de $\lambda = -0.075$

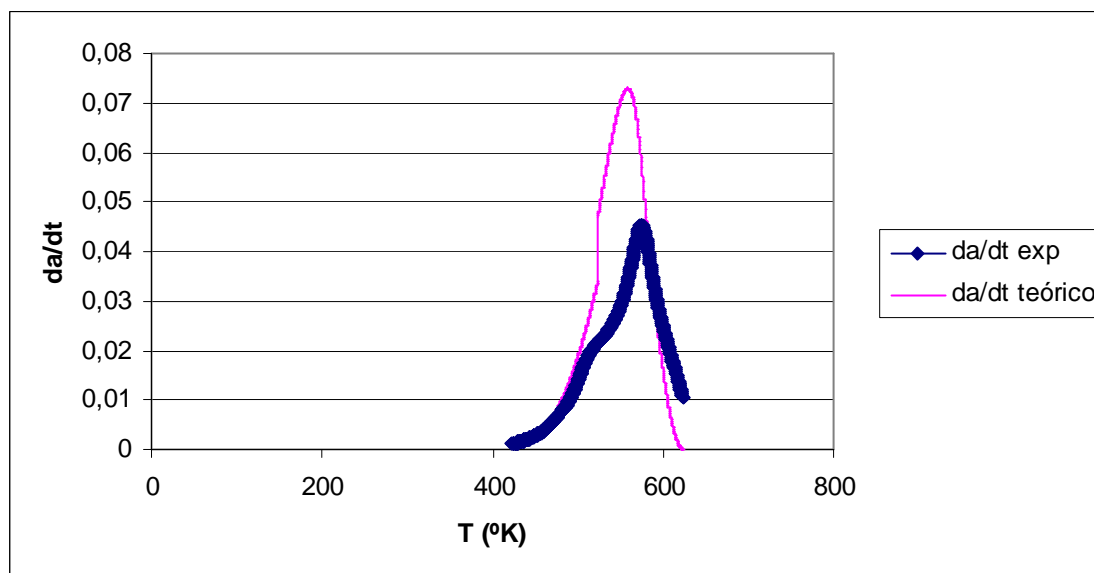


Figura 3.10. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de $5\text{ }^{\circ}C/min$ y para un valor de $\lambda = -0.125$

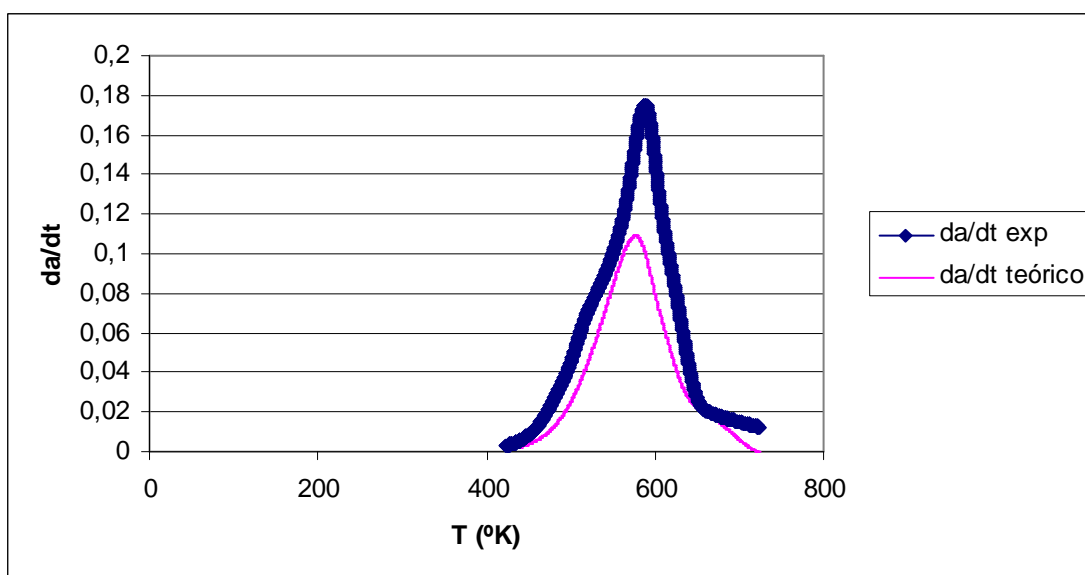


Figura 3.11. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de 20 °C/min y para un valor de $\lambda = -0.075$

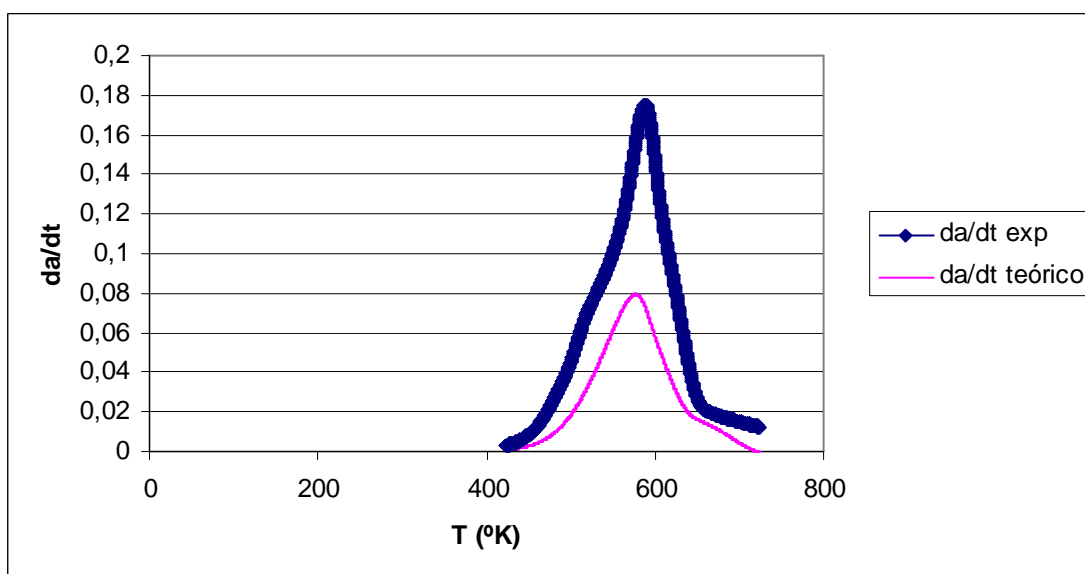


Figura 3.12. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función F_n ($n=1.7$) con el método Mixto para un valor de β de 20 °C/min y para un valor de $\lambda = -0.125$

Como se puede apreciar en estas gráficas anteriores, el método de la Ecuación de Arrhenius modificada no se ajusta bien a los datos experimentales. Para descartar si funcionan o no estos dos métodos de análisis, se ha seguido el mismo proceso de antes pero esta vez utilizando otra función que también tenía buen ajuste cinético para el mismo intervalo de temperatura que antes (150-450 °C): en este caso el mecanismo de ajuste es el de difusión Zh con una regresión de 0,98 también cuya función $f(\alpha)$ es más complicada que el mecanismo anterior de reacción F_n (ver de nuevo Tabla 2.6.).

Valores medios de las constantes cinéticas para la función Zh:

$E_m(\text{J/mol})$	$A_m(\text{min}^{-1})$
141261.10	$3.89 \cdot 10^{11}$

A continuación en las Figuras 3.13 a 3.16 se muestra una representación del método de los valores medios de las constantes cinéticas para la función Zh. El resto de gráficas obtenidas para las otras tasas de calentamiento se muestran en el Anexo 6.

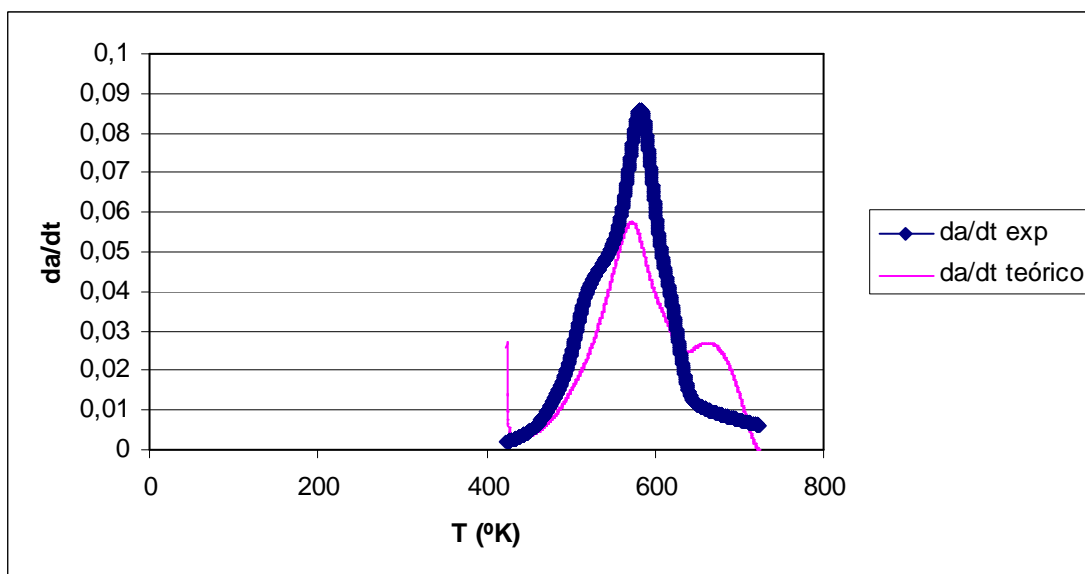


Figura 3.13. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores medios de las constantes cinéticas para la función Zh [30]

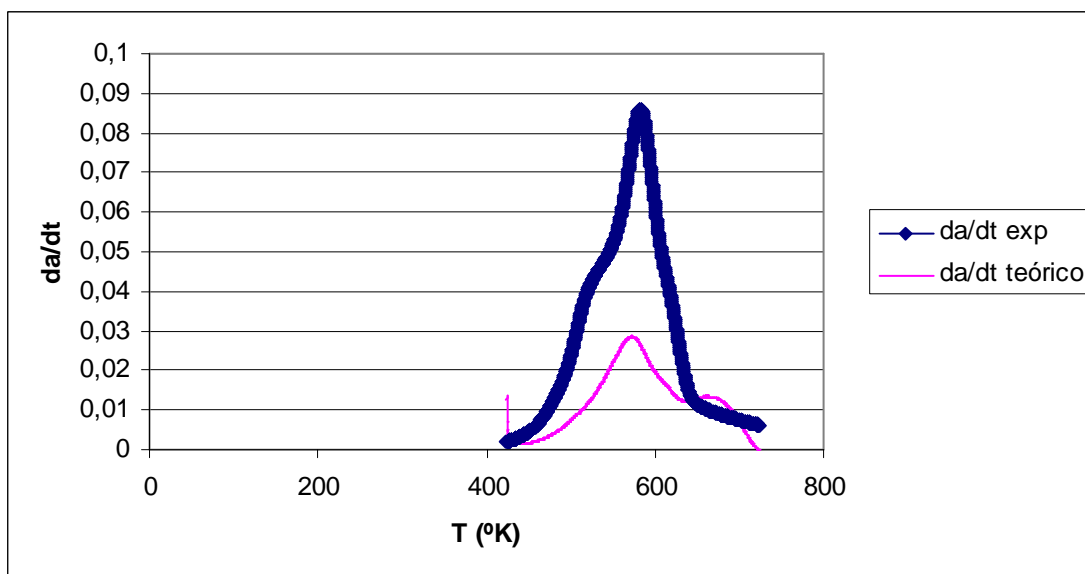


Figura 3.14. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 10 °C/min con valores obtenidos del ajuste cinético para la función Zh [30]

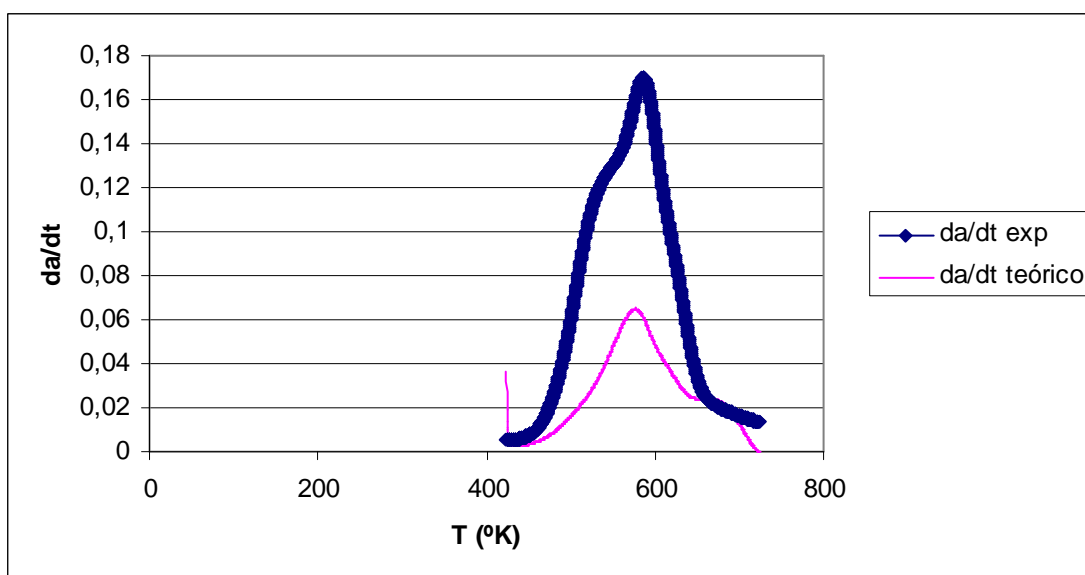


Figura 3.15. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 30 °C/min con valores medios de las constantes cinéticas para la función Zh [30]

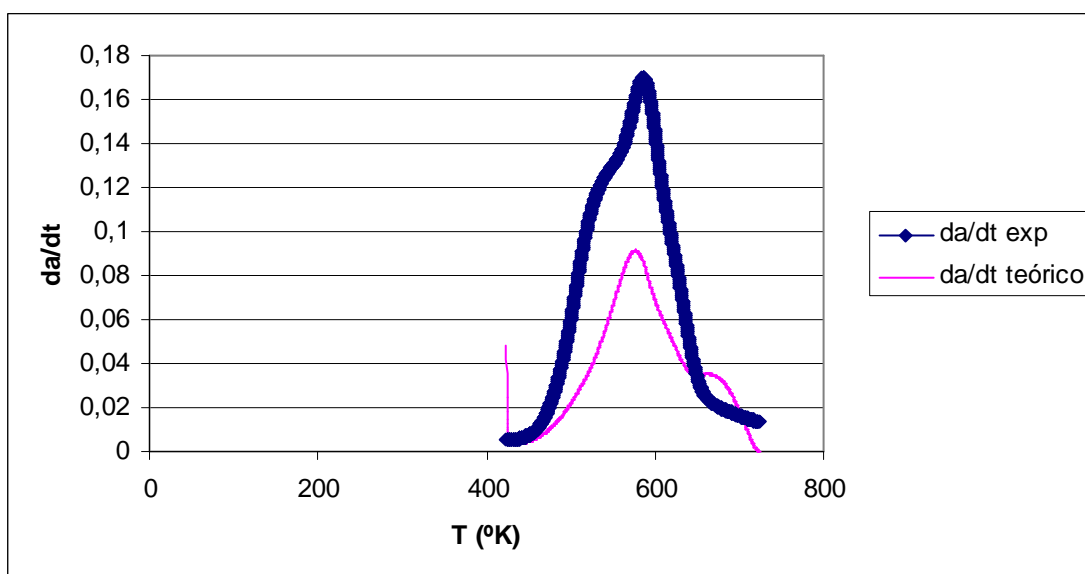


Figura 3.16. Análisis TGA teórico y experimental para una tasa de calentamiento (β) de 30 °C/min con valores obtenidos del ajuste cinético para la función Zh [30]

Se aprecia que con la función de difusión Zh, el método teórico de los valores medios de las constantes cinéticas no se ajusta tan bien como con la función de reacción F_n y además aparecen dos picos juntos de devolatilización que no están en nuestros datos experimentales del cardo y que no se han visto nunca en la bibliografía estudiada de pirólisis. A continuación, se procedió a aplicar la Ecuación de Arrhenius modificada (para un valor de $\lambda = 0.1$) junto con el método anterior que se muestra en el Anexo 7 y a continuación en la Figura 3.17 y en la Figura 3.18.

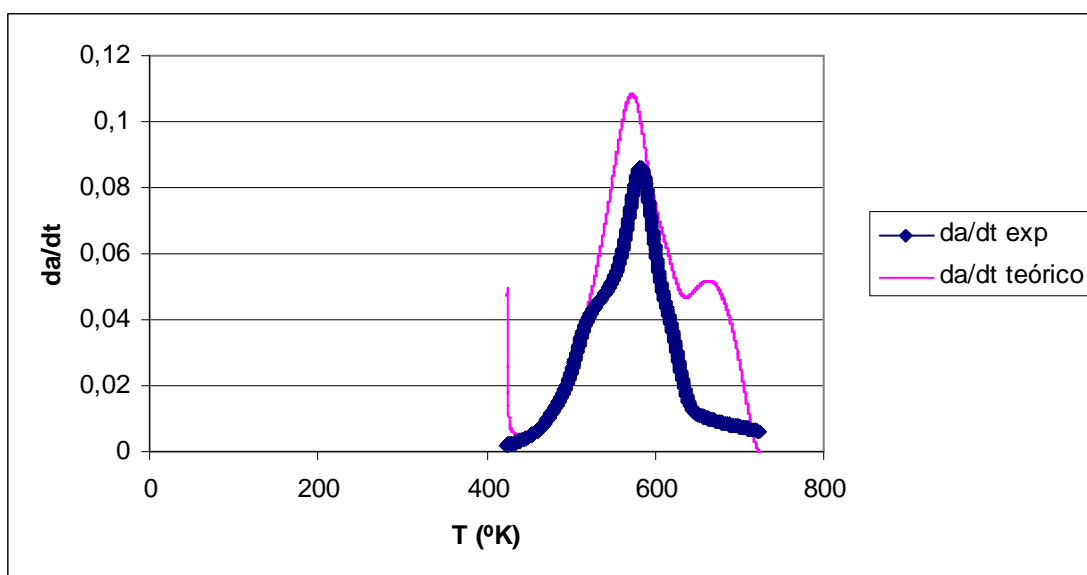


Figura 3.17. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función Zh con el método Mixto para un valor de β de 10 °C/min y para un valor de $\lambda = 0.1$

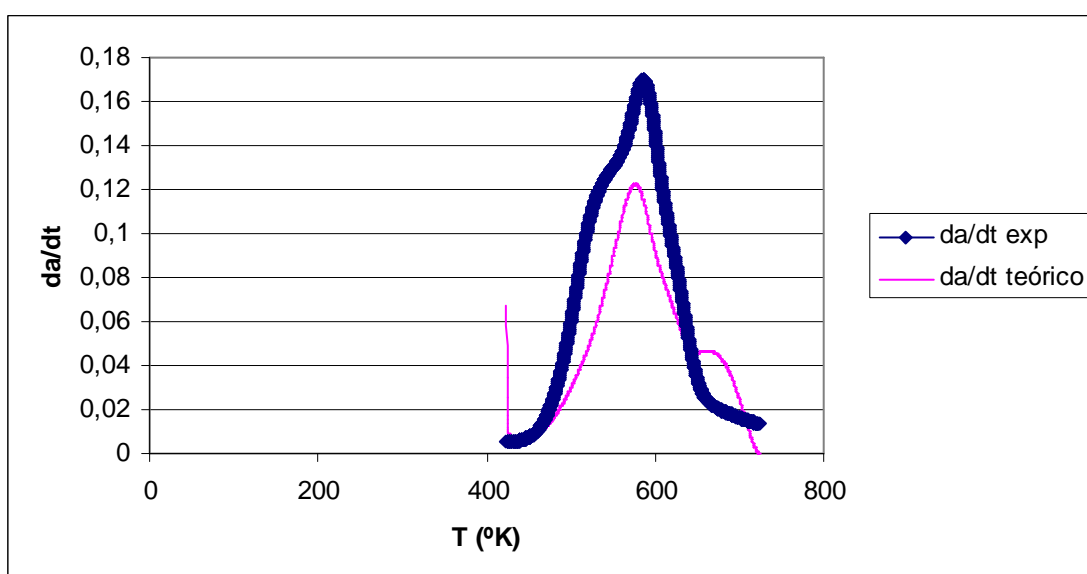


Figura 3.18. Gráfica obtenida con la cinética del artículo [30] para la función Zh con el método Mixto para un valor de β de 30 °C/min y para un valor de $\lambda = 0.1$

Esta cinética tampoco tiene buen ajuste y además aparecen dos picos de devolatilización que no están en nuestros datos experimentales del cardo.

Finalmente se ha procedido a aplicar el método de los valores medios de las constantes cinéticas y el método Mixto para el modelo de Conesa y cols. [27] con biomasa la celulosa, que se puede resolver el ajuste de las constantes cinéticas linealizando la siguiente expresión (Ecuaciones 4 y 5 respectivamente):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} * f(\alpha)$$

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} - \ln f(\alpha) = \ln A - \frac{E_a}{R*T}$$

Existen dos funciones de buen ajuste, A_n y D_3 , que ya se vieron en la Tabla 2.6. A continuación se indican los valores medios obtenidos de las constantes cinéticas para estas dos funciones:

Función	$E_m(\text{J/mol})$	$A_m(\text{min}^{-1})$
A_n (n=0,4)	181856.28	$1.56*10^{16}$
D_3	180891.85	$1.02*10^{15}$

La función A_n (n=0,4) se simuló para el intervalo de temperaturas de 200-400 °C con una regresión de 0,96; la función de difusión D_3 se simuló para el intervalo de temperaturas de 250-350 °C con una regresión también de 0,96. En ambos casos, se han obtenido unas gráficas con pésimo ajuste entre la velocidad de reacción teórica y la velocidad de reacción experimental para el método de los valores medios de las constantes cinéticas y para el método Mixto.

Sin embargo, esto no tiene por qué ser un problema, ya que como se vio en el Estudio del Estado del Arte (Anexo 2) existen casos experimentales de pirólisis de biomásas en los que el factor pre-exponencial también cambia con la tasa de calentamiento ([13], [15], [16], [18], [32], [39]). Por tanto, el paso siguiente es elegir qué cinética de entre las que se ha obtenido una regresión adecuada para los experimentos de pirólisis, se cree que es la correcta para los datos del cardo. Así se ha considerado que las mejores cinéticas estudiadas son las que han utilizado los autores Vlaev y cols. [30] y Melgar y cols. [32], en los que se estudian la cáscara de arroz y material lignocelulósico respectivamente y además se obtiene un buen ajuste para todo el rango de temperatura de devolatilización (150-450 °C). Sin embargo, finalmente se ha descartado la cinética del artículo [30] ya que los mecanismos que mejor se ajustaban son los de reacción química de segundo orden F_2 y el de difusión de la Ecuación de Zhuravlev Zh o D_5 que aparecen en la Tabla 2.6. Este descarte se debe a que como ya se vio en el Estudio Bibliográfico (Anexo 2), la mayoría de los procesos de pirólisis de biomasa se describen mediante mecanismos de reacción química de primer orden tal como sucede con el artículo [32] cuya cinética ya se explicó en el Apartado 2.3 de este Proyecto Fin de Carrera. A continuación se recuerda la Ecuación 12 que permite obtener los parámetros cinéticos A y E_a representando $\ln [-\ln (1-\alpha)]$ vs. $\frac{1}{T}$:

$$\ln [-\ln (1-\alpha)] = \ln \left[\left(\frac{A * R * T^2}{\beta * E_a} \right) - \frac{E_a}{R * T} \right]$$

De la ordenada en el origen se obtiene el factor pre-exponencial A y de la pendiente se obtiene la energía de activación E_a .

Como ya se indicó en el Apartado 2.3, la constante T o T₅₀ que aparece elevada al cuadrado en la ordenada en el origen equivale a la temperatura en la que la masa de la muestra m_i alcanza el siguiente valor para cada experimento según la Ecuación 13 [35]:

$$m_i = \frac{m_0 + m_f}{2}$$

A continuación se indican los resultados obtenidos y las gráficas de ajuste para cada tasa de calentamiento para el cardo con tamaño de partícula $dp < 0.5$ mm:

Tabla 3.3. Valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32]

$\beta \left(\frac{K}{min} \right)$	Ecuación $y = ax + b$ con coeficiente de regresión R^2	$E_a \left(\frac{J}{mol} \right)$	A (min^{-1})	Constante T o T ₅₀ (K)
5	$y = -7870x + 13.168,$ $R^2 = 0.96$	65431.18	$6.37 \cdot 10^4$	568.65
10	$y = -8138.5x + 13.517,$ $R^2 = 0.97$	67663.49	$1.82 \cdot 10^5$	575.45
20	$y = -8339.1x + 13.789,$ $R^2 = 0.97$	69331.28	$4.80 \cdot 10^5$	581.35
30	$y = -8214x + 13.612,$ $R^2 = 0.97$	68291.20	$5.71 \cdot 10^5$	593.45

Se observa en la Tabla 3.3 que los valores de la energía de activación varían poco, pero sí que se aprecia, como ya se mencionó en el Capítulo 3 (Procedimiento Experimental), que sí lo hacen los valores del factor pre-exponencial con la tasa de calentamiento, al igual que ocurre en otros artículos científicos ([13], [15], [16], [18], [32], [39]), sobre todo cuando $\beta = 5 \frac{K}{min}$. También se aprecia que conforme se aumenta la tasa de calentamiento, la muestra alcanza la masa m_i a mayores temperaturas.

Comparando los resultados de las constantes cinéticas obtenidas en la Tabla 3.3 para el cardo con los que se han observado en la bibliografía estudiada, existen dos artículos cuyos valores cinéticos son similares a los del cardo y ambos tienen como mecanismo de pirólisis la reacción química de primer orden. El que más se acerca en valor es el caso de la caña o junco cuyas constantes cinéticas son $E_a = 65.31 \frac{kJ}{mol}$ y $A = 7.32 \cdot 10^4 min^{-1}$ [34] (con tasa de calentamiento de $10 \frac{K}{min}$; el otro caso es el de la cáscara de palma cuyos valores son $E_a = 54-55 \frac{kJ}{mol}$ y $A = 7.45 \cdot 10^3 - 1.36 \cdot 10^4 min^{-1}$ (dependiendo del valor de la tasa de calentamiento) [18].

Las gráficas de ajuste se muestran a continuación para cada tasa de calentamiento en las Figuras 3.19 a 3.22:

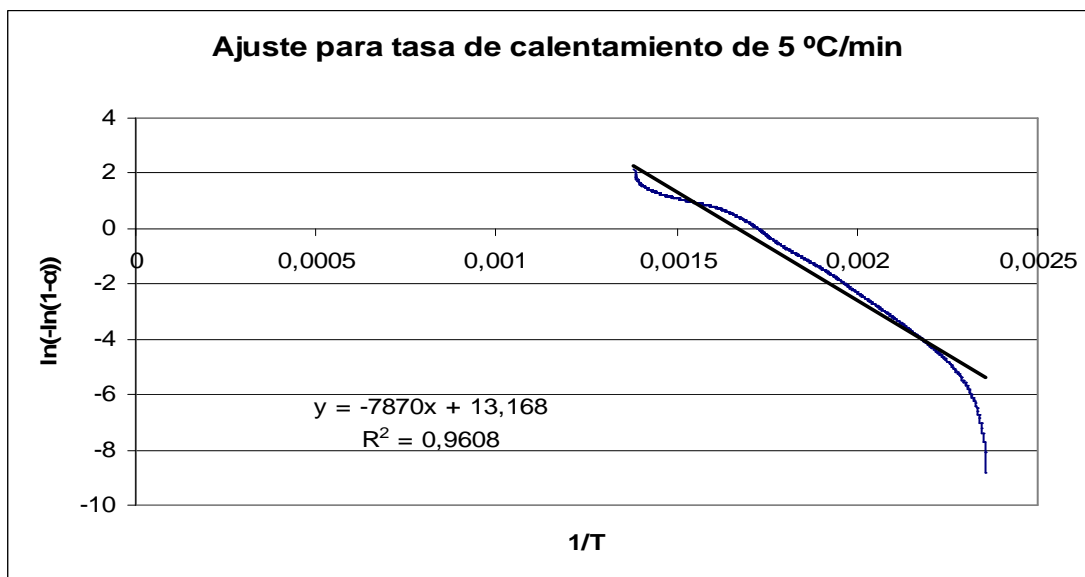


Figura 3.19. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 5 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

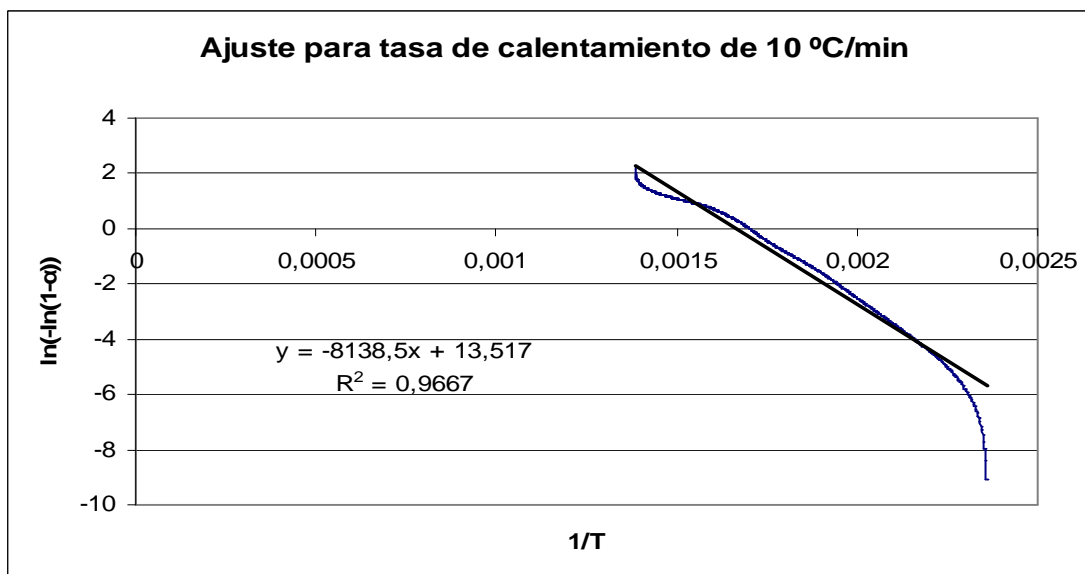


Figura 3.20. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 10 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

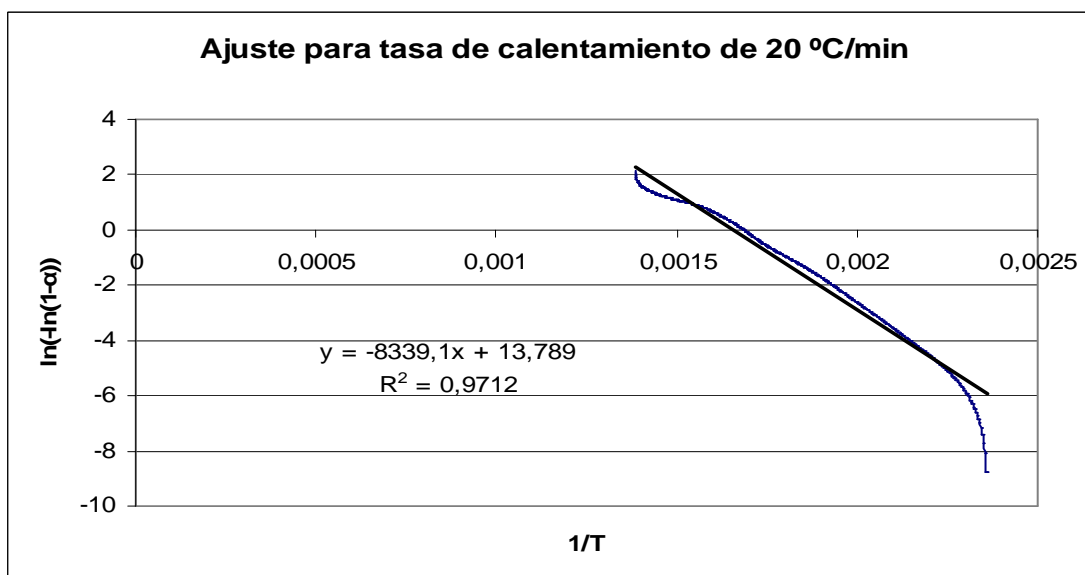


Figura 3.21. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

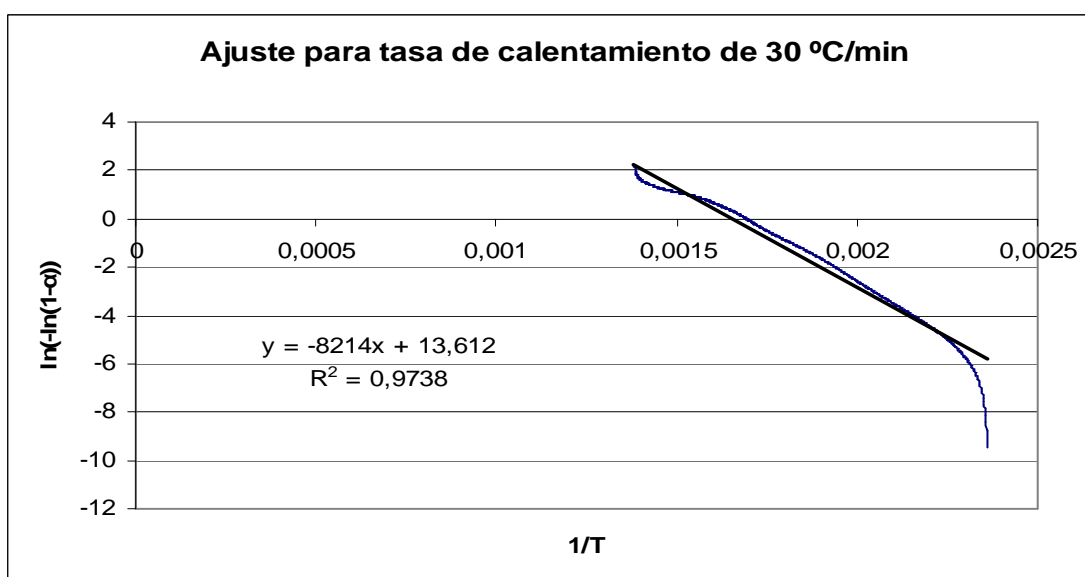


Figura 3.22. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 30 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

A continuación también se exponen los resultados obtenidos tras simular los datos de laboratorio de pirólisis del cardo para diámetro de partícula menor a 1 mm y se compara con los resultados para diámetro de partícula por debajo de 0.5 mm para la misma tasa de calentamiento de $20 \frac{K}{min}$:

Tabla 3.4. Comparación de los valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32] entre $dp < 0.5$ mm y $dp < 1$ mm

dp (mm)	Ecuación $y = ax + b$ con coeficiente de regresión R^2	E_a ($\frac{J}{mol}$)	A (min^{-1})	Constante T o T_{50} (K)
< 0.5	$y = -8339.1x + 13.789,$ $R^2 = 0.97$	69331.28	$4.80 \cdot 10^5$	581.35
< 1	$y = -8049,5x + 13,324,$ $R^2 = 0.97$	66923.54	$2.93 \cdot 10^5$	579.75

Tal como ya se vio en la gráfica Figura 3.6, el diámetro de partícula no afecta a la cinética de devolatilización del cardo para los tamaños estudiados ya que los valores obtenidos en la Tabla 3.4 son muy similares para diferente tamaño de partícula con misma tasa de calentamiento.

La gráfica de ajuste cinético para $dp < 1$ mm se representa en la Figura 3.23:

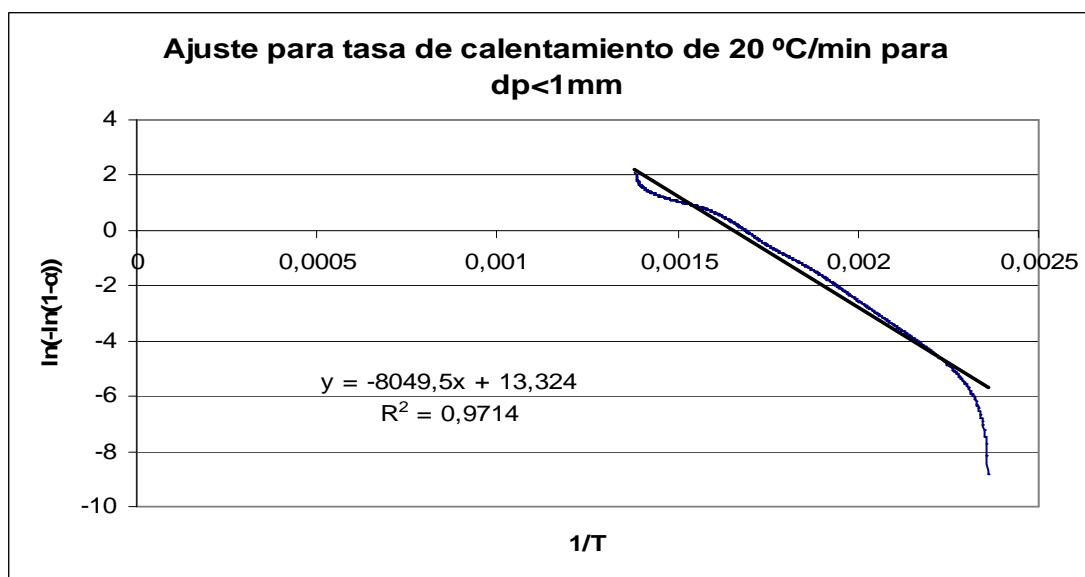


Figura 3.23. Gráfico de ajuste para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula < 1 mm

Finalmente se añade la gráfica con las cinco rectas de ajuste de los cinco experimentos del cardo obtenidas de las gráficas anteriores en la Figura 3.24:

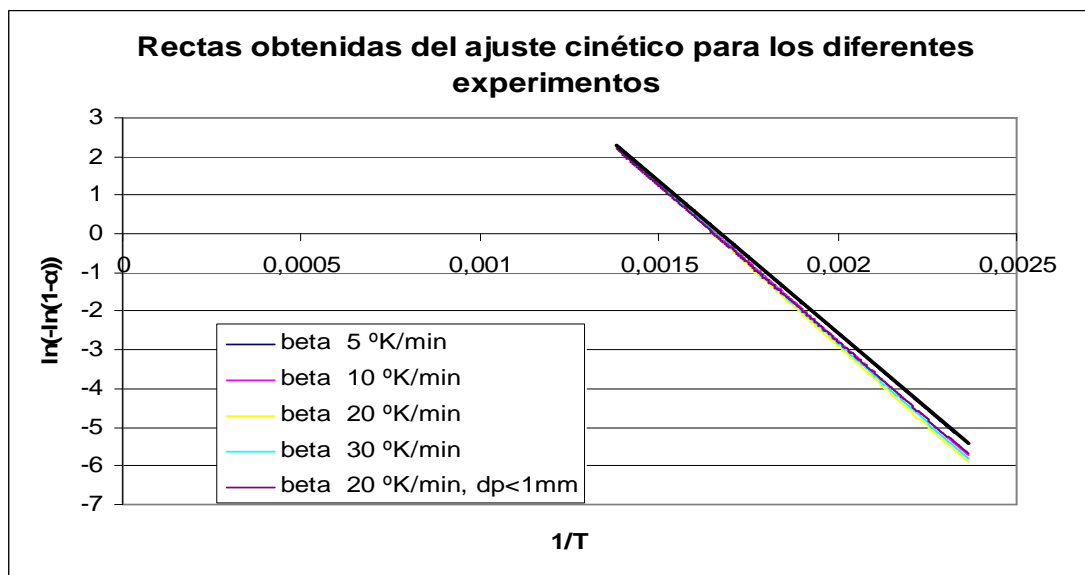


Figura 3.24. Rectas de ajuste para los diferentes experimentos de laboratorio

Como puede observarse las rectas de ajuste tienen pendiente similar (energía de activación comprendida entre 65431.18 y 69331.28 J/mol) y están casi superpuestas (factor pre-exponencial comprendido entre $6.37 \cdot 10^4$ y $5.71 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$), lo que indica que se obtienen similares datos de la ecuación de ajuste para las diferentes velocidades de calentamiento y para los dos tamaños de partícula estudiados.

No obstante, para mejorar el ajuste cinético, se ha procedido a coger un menor intervalo de temperaturas donde el tramo sea más rectilíneo. El mejor tramo encontrado ha sido 150-350 °C y los resultados aparecen en la Tabla 3.5:

Tabla 3.5. Valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32] tras reducir el intervalo de temperatura de estudio

$\beta \left(\frac{K}{\text{min}} \right)$	Ecuación $y = ax + b$ con coeficiente de regresión R^2	$E_a \left(\frac{J}{\text{mol}} \right)$	A (min^{-1})	Constante T o T ₅₀ (K)
5	$y = -9800.5x + 17.234,$ $R^2 = 0.98$	81481.36	$4.62 \cdot 10^6$	568.65
10	$y = -9904.5x + 17.271,$ $R^2 = 0.98$	82346.01	$9.47 \cdot 10^6$	575.45
20	$y = -9934.5x + 17.228,$ $R^2 = 0.98$	82595.43	$1.78 \cdot 10^7$	581.35
30	$y = -9750.5x + 16.948,$ $R^2 = 0.98$	81065.66	$1.90 \cdot 10^7$	593.45

Tras el nuevo ajuste, han variado las constantes cinéticas, pero con mayor sensibilidad el factor pre-exponencial. La T o T_{50} no ha cambiado ya que no depende del intervalo de temperatura de estudio. Se observa en la Tabla 3.5 que los valores de la energía de activación varían poco, pero sí lo hacen los valores del factor preexponencial con la tasa de calentamiento.

Comparando los resultados de las constantes cinéticas obtenidas en la Tabla 3.5 para el cardo con los que se han observado en la bibliografía estudiada, existe un artículo cuyos valores cinéticos son prácticamente idénticos a los del cardo y también tiene como mecanismo de pirólisis la reacción química de primer orden: sus constantes cinéticas son $E_a = 84.45 \frac{kJ}{mol}$ y $A = 4.07 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$ [22] (con tasa de calentamiento de $20 \frac{K}{min}$). La muestra de este artículo son bastoncillos de algodón, material celulósico.

A continuación, se indican las gráficas nuevas en las Figuras 3.25 a 3.28:

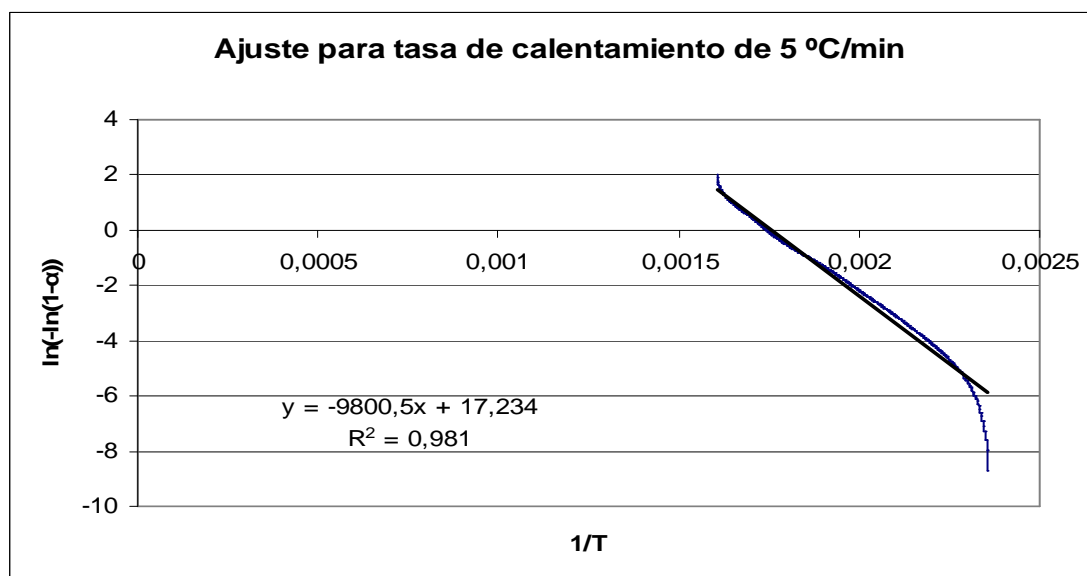


Figura 3.25. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 5 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

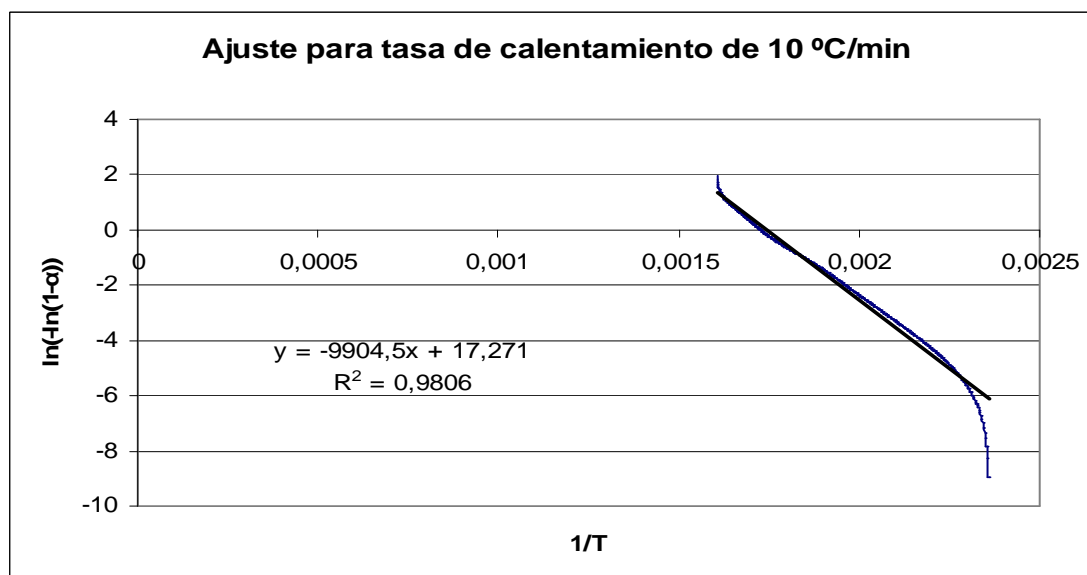


Figura 3.26. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 10 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

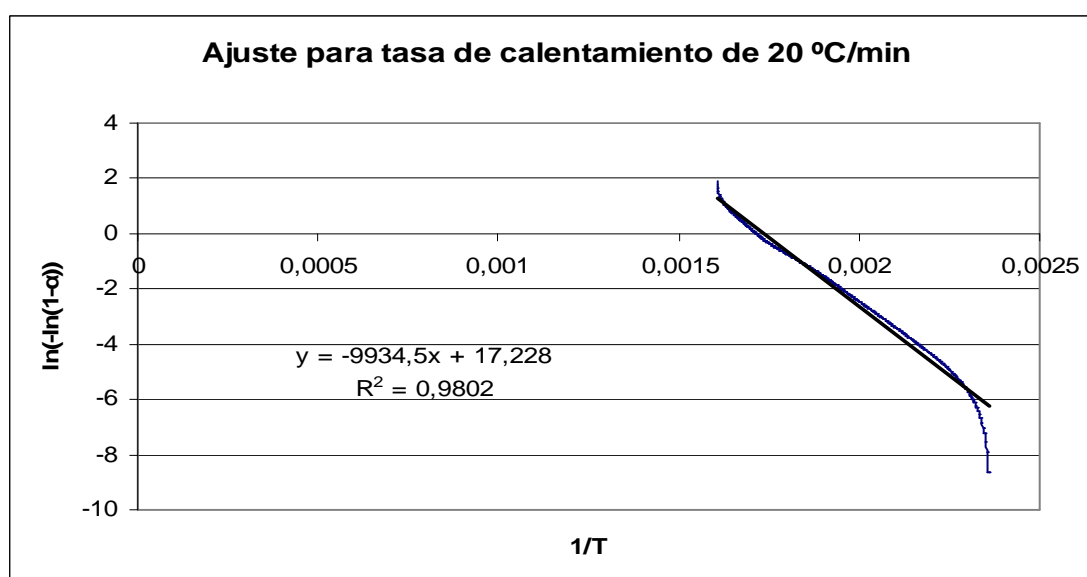


Figura 3.27. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

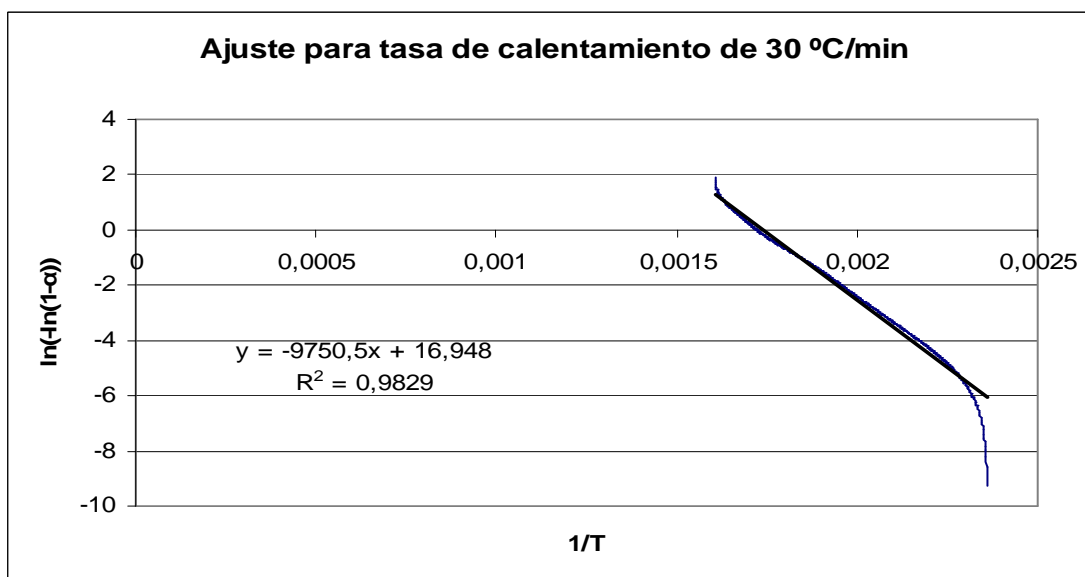


Figura 3.28. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 30 °C/min y tamaño de partícula < 0.5 mm

A continuación también se exponen los resultados obtenidos tras simular los datos de laboratorio de pirólisis del cardo para diámetro de partícula menor a 1 mm y se compara con los resultados para diámetro de partícula por debajo de 0.5 mm para la misma tasa de calentamiento de $20 \frac{K}{min}$ tras reducir el intervalo de temperatura de estudio.

Tabla 3.6. Comparación de los valores obtenidos de las constantes cinéticas para la función del artículo [32] entre $dp < 0.5$ mm y $dp < 1$ mm tras reducir el intervalo de temperatura de estudio

dp (mm)	Ecuación $y = ax + b$ con coeficiente de regresión R^2	$E_a \left(\frac{J}{mol} \right)$	A (min^{-1})	Constante T o T ₅₀ (K)
< 0.5	$y = -9934.5x + 17.228,$ $R^2 = 0.98$	82595.43	$1.78 \cdot 10^7$	581.35
< 1	$y = -9609x + 16,695,$ $R^2 = 0.98$	79889.23	$1.02 \cdot 10^7$	579.75

Tal como ya se vio en la gráfica de la Figura 3.6, el diámetro de partícula no afecta a la cinética de devolatilización del cardo para los tamaños estudiados ya que los valores obtenidos en la Tabla 3.6 son muy similares para diferente tamaño de partícula con misma tasa de calentamiento.

La gráfica de ajuste cinético para $dp < 1\text{ mm}$ se representa en la Figura 3.29:

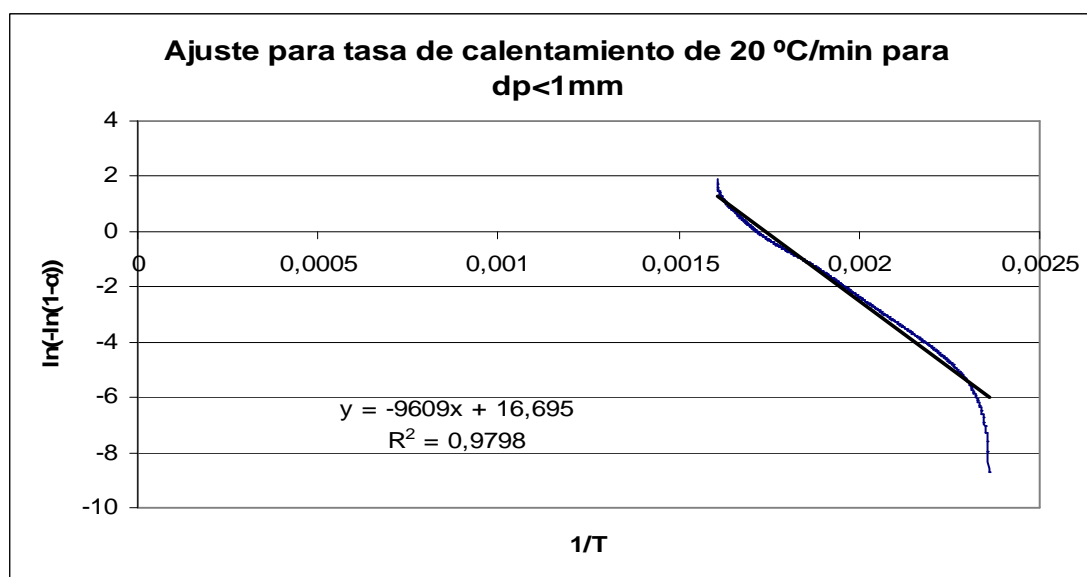


Figura 3.29. Gráfico de ajuste mejorado para la tasa de calentamiento de 20 °C/min y tamaño de partícula $< 1\text{ mm}$

Finalmente se añade la gráfica con las cinco rectas de ajuste de los cinco experimentos del cardo obtenidas de las gráficas anteriores tras reducir el intervalo de temperatura de estudio en la Figura 3.30:

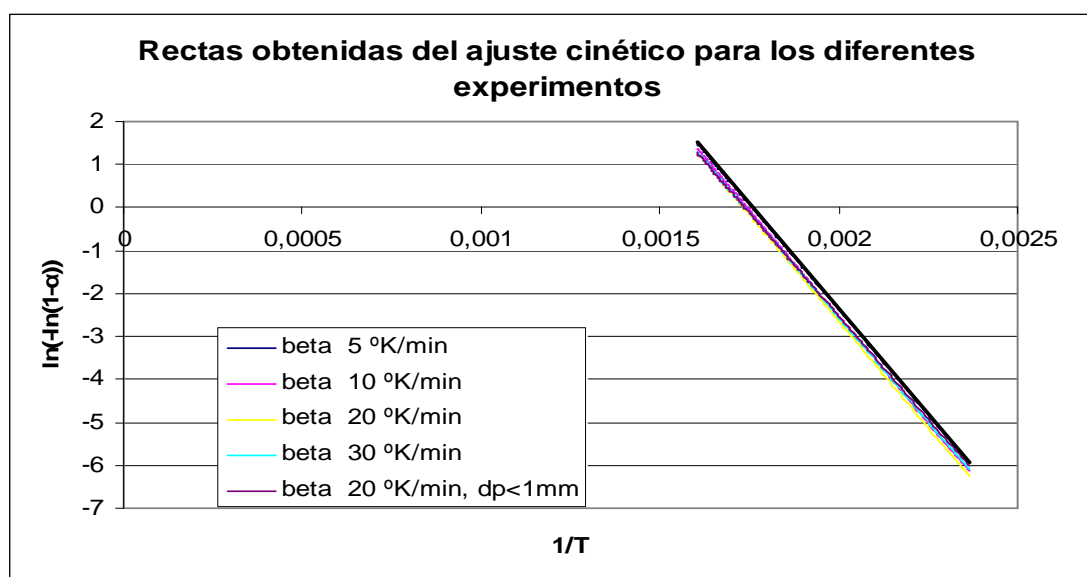


Figura 3.30. Rectas de ajuste mejorado para los diferentes experimentos de laboratorio

Como puede observarse las rectas de ajuste tienen pendiente similar (energía de activación comprendida entre 79889.23 y 82595.43 J/mol) y están casi superpuestas (factor pre-exponencial comprendido entre $4.62 \cdot 10^6$ y $1.90 \cdot 10^7\text{ min}^{-1}$), lo que indica que se obtienen similares datos de la ecuación de ajuste para las diferentes velocidades de calentamiento y para los dos tamaños de partícula estudiados.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS PARA $dp < 0.5$ mm

En primer lugar indicar que sólo se han analizado a modo de ejemplo los resultados para $dp < 0.5$ mm del ajuste mejorado o tras reducir el intervalo de temperatura de estudio a 150-350 °C, que aparecen en la Tabla 3.5.

Se ha utilizado el programa estadístico de datos Statgraphics Centurion XVI para analizar la relación que existe entre la tasa de calentamiento y los resultados cinéticos obtenidos en la Tabla 3.5 de la energía de activación, el factor pre-exponencial y la temperatura T_{50} cuando se ha descompuesto la muestra hasta alcanzar la masa m_t , con la finalidad de poder extrapolar los resultados para tasas de calentamiento mayores que son las que se usan a nivel industrial. En primer lugar se han realizado regresiones lineales y luego el programa ha sugerido otras funciones con mejor ajuste para relacionar estas tres variables con la tasa de calentamiento.

Antes de proceder con el análisis estadístico es importante aclarar unos conceptos:

- El coeficiente de correlación r es un número entre -1 y +1, que mide la intensidad de la relación lineal entre las dos variables. Los valores de máxima correlación son -1 (correlación negativa) y +1 (correlación positiva). El signo de la correlación indica su dirección. Un valor positivo indica que Y (la variable dependiente, en nuestro caso pueden ser la energía de activación, el factor preexponencial o la T_{50}) aumenta cuando X (variable independiente, en nuestro caso hace referencia a la tasa de calentamiento) aumenta. Una correlación negativa indica que Y disminuye cuando X aumenta.
- Para determinar cuándo un par de variables está efectivamente correlacionado, se calcula el P-valor de su coeficiente de correlación (test del coeficiente de correlación). Si el P-valor es menor o igual que 0.05 la correlación lineal de las dos variables es estadísticamente significativa al 95 % de nivel de confianza [48].

A continuación se ha procedido a analizar la relación existente entre las dos variables indicadas anteriormente (Y con X):

Regresión Simple - Energía de activación vs. Tasa de calentamiento

Variable dependiente: Energía de activación (J/mol)

Variable independiente: Tasa de calentamiento (K/min)

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Energía de activación} = 82178 - 18,8262 \cdot \text{Tasa de calentamiento}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA del programa (Analysis of Variance: mide el análisis de la varianza) es mayor o igual a 0,05, no hay una relación estadísticamente significativa entre Energía de activación y Tasa de calentamiento con un nivel de confianza del 95,0 % ó más para dicha ecuación.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 8,42748% de la variabilidad en Energía de activación. El coeficiente de correlación es igual a -0,290301, indicando una relación relativamente débil entre las variables.

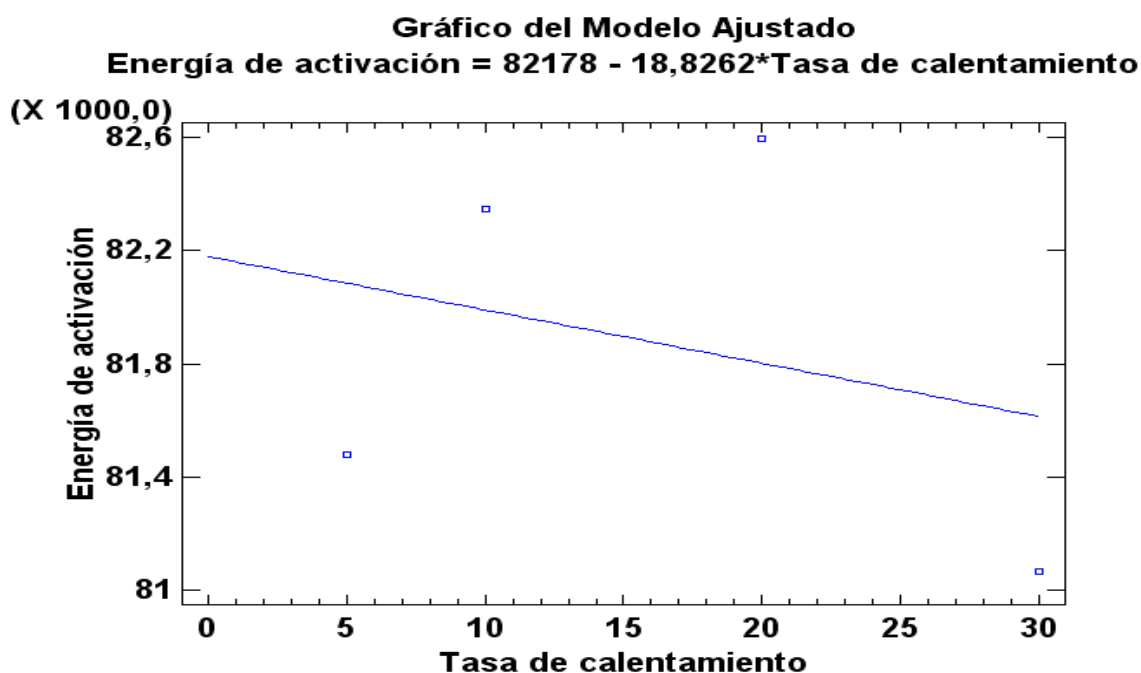


Figura 4.1. Gráfica de Ajuste lineal entre la Energía de activación y la Tasa de calentamiento

El programa Statgraphics proporciona modelos alternativos con mejor ajuste. En este caso el mejor modelo obtenido es el siguiente:

Inversa-Y Cuadrado-X:
$$Y = \frac{1}{a + b * x^2} \quad (\text{Ecuación 16})$$

La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Energía de activación} = \frac{1}{0,0000121697 + 1,26858 * 10^{-10} * \text{Tasa de calentamiento}^2}$$

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 22,01420% de la variabilidad en Energía de activación. El coeficiente de correlación es igual a 0,469193, indicando una relación relativamente débil entre las variables.

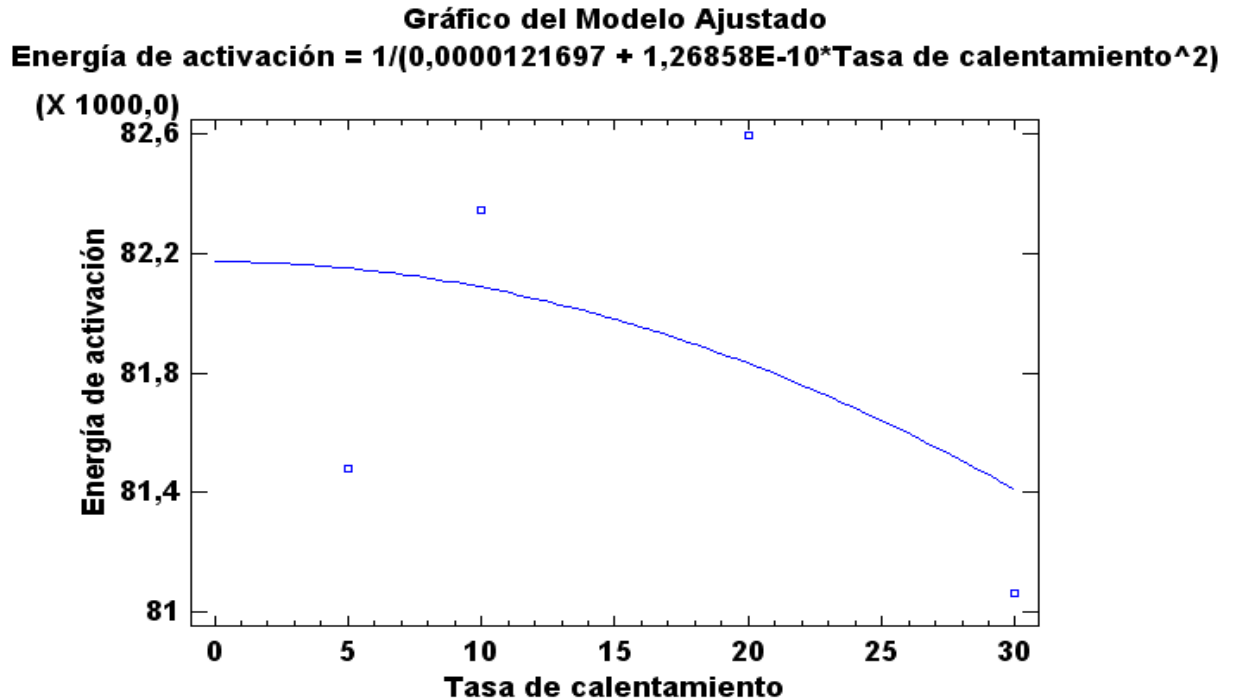


Figura 4.2. Gráfica de Ajuste alternativo entre la Energía de activación y la Tasa de calentamiento

Como tampoco se obtiene una R-Cuadrada buena, se puede concluir que la energía de activación no se ve influenciada por la tasa de calentamiento de operación. Tal como ya se vio en la Tabla 3.8., se tienen unos valores de energía de activación muy similares entre sí para cada tasa de calentamiento.

Regresión Simple - Factor pre-exponencial vs. Tasa de calentamiento

Variable dependiente: Factor Preexponencial (min^{-1})

Variable independiente: Tasa de calentamiento (K/min)

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Factor pre-exponencial} = 3,16695E6 + 588034 \cdot \text{Tasa de calentamiento}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre Factor pre-exponencial y Tasa de calentamiento con un nivel de confianza del 95,0 % o más.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 90,16420% de la variabilidad en Factor pre-exponencial. El coeficiente de correlación es igual a 0,949548, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables.

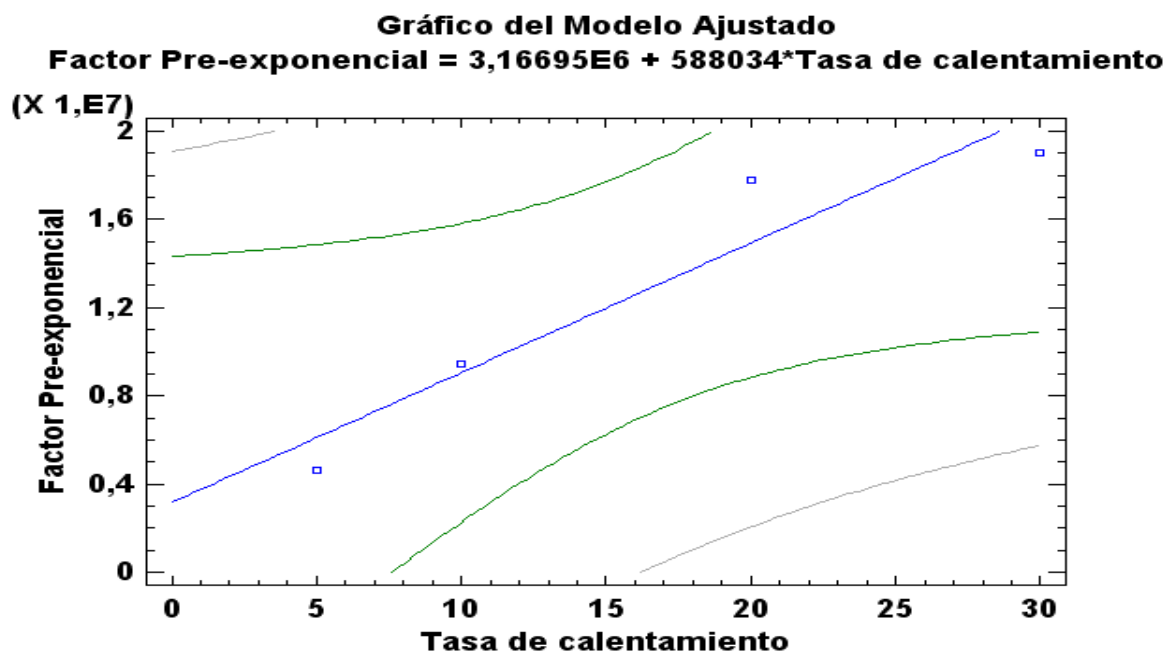


Figura 4.3. Gráfica de Ajuste lineal entre el Factor pre-exponencial y la Tasa de calentamiento

Con este modelo sí que se han obtenido unos resultados buenos, que permiten describir cómo varía el Factor pre-exponencial con la tasa de calentamiento.

Modelo alternativo con mejor ajuste:

Recíproco Doble:
$$Y = \frac{1}{a + \frac{b}{x}} \quad (\text{Ecuación 17})$$

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Factor pre-exponencial} = Y = \frac{1}{1,04756 \cdot 10^{-8} + \frac{0,00000101467}{\text{Tasa de calentamiento}}}$$

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 99,17650% de la variabilidad en Factor re-exponencial. El coeficiente de correlación es igual a 0,995874, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables.

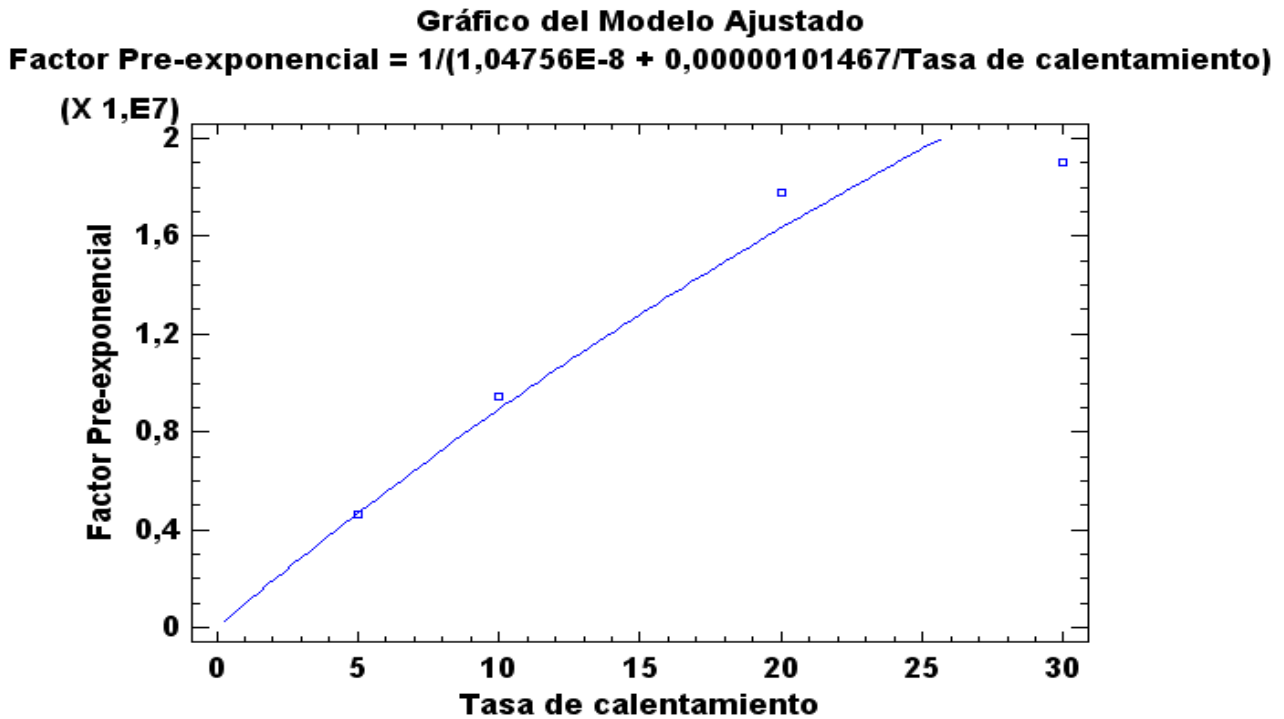


Figura 4.4. Gráfica de Ajuste alternativo entre el Factor pre-exponencial y la Tasa de calentamiento

Este modelo descrito es mejor incluso que el modelo lineal o en forma de recta.

Se puede observar, tanto en la Figura 4.3 como en la Figura 4.4, que el Factor pre-exponencial aumenta con la Tasa de calentamiento y por tanto, aumenta la constante cinética y aumenta la velocidad del proceso. Esta dependencia puede deberse a fenómenos de difusividad másica y térmica ([18], [49]).

Regresión Simple - Constante T_{50} vs. Tasa de calentamiento

Variable dependiente: Constante T_{50} (K)

Variable independiente: Tasa de calentamiento (K/min)

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Constante } T_{50} = 564,472 + 0,938644 \cdot \text{Tasa de calentamiento}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre Constante T_{50} y Tasa de calentamiento con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 97,87340% de la variabilidad en Constante T_{50} . El coeficiente de correlación es igual a 0,989310, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables.

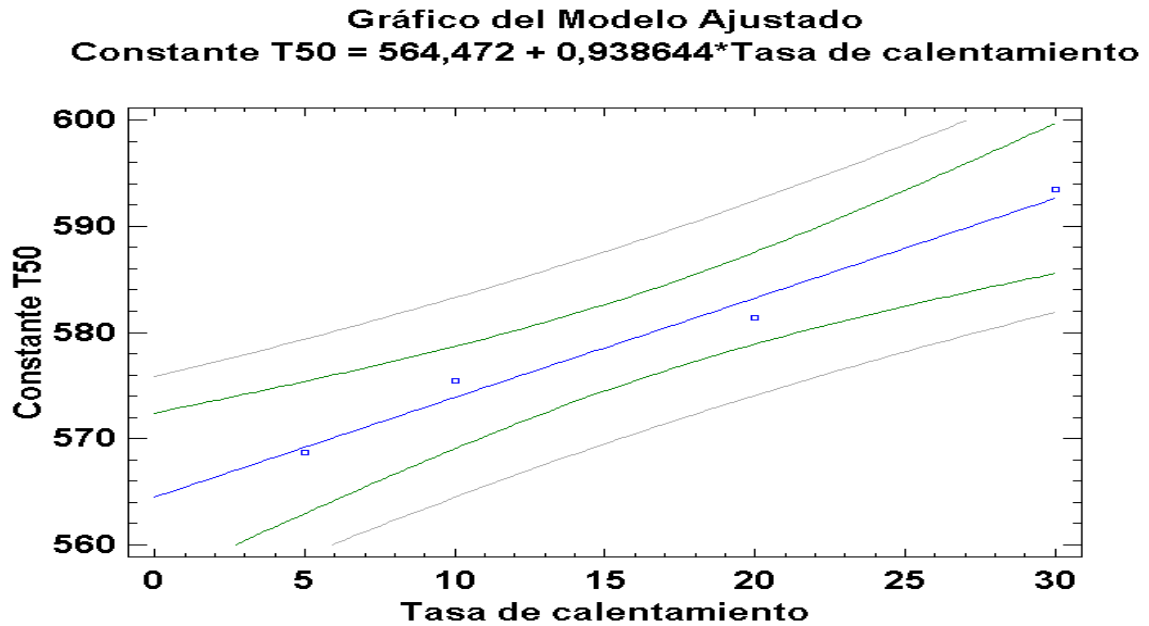


Figura 4.5. Gráfica de Ajuste lineal entre la Constante T₅₀ y la Tasa de calentamiento

Con este modelo sí que se han obtenido unos resultados buenos que permite describir cómo varía la T₅₀ con la tasa de calentamiento.

Modelo alternativo con mejor ajuste:

Inversa de Y:
$$Y = \frac{1}{a + b * X} \quad (\text{Ecuación 18})$$

La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Constante T}_{50} = \frac{1}{0,00177053 - 0,00000277 \ 874 * \text{Tasa de calentamiento}}$$

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 97,94820% de la variabilidad en Constante T₅₀. El coeficiente de correlación es igual a -0,989688, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables.

Gráfico del Modelo Ajustado
Constante T50 = 1/(0,00177053 - 0,00000277874*Tasa de calentamiento)

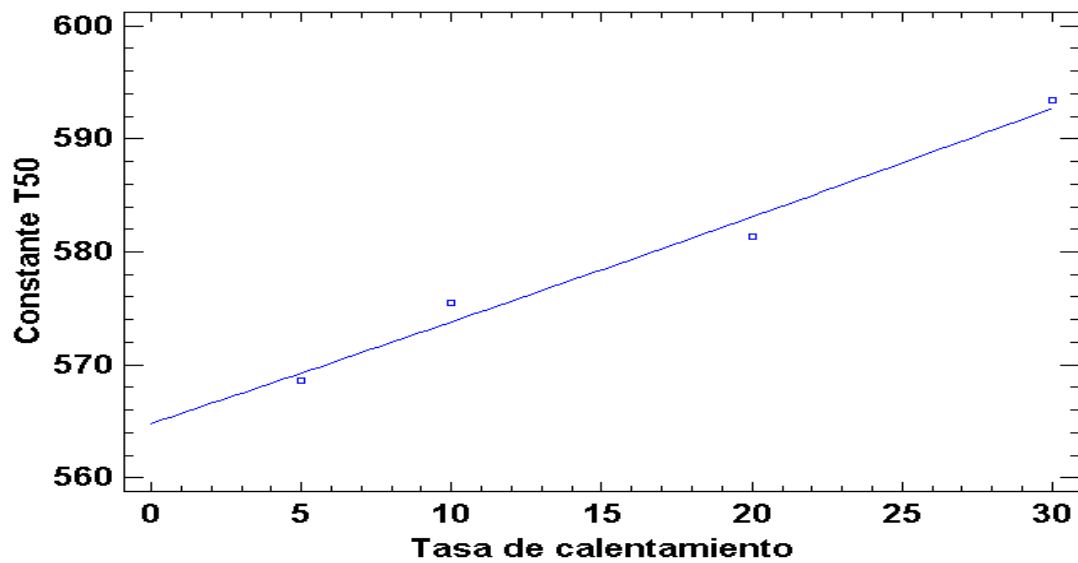


Figura 4.6. Gráfica de Ajuste alternativo entre la Constante T₅₀ y la Tasa de calentamiento

Con este modelo se mejora ligeramente el modelo lineal o en forma de recta. Con ambos modelos de la Figura 4.5 y de la Figura 4.6, se observa que al aumentar la Tasa de calentamiento se requiere una mayor temperatura para que se logre descomponer la muestra hasta alcanzar la masa m_t .

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

El uso de la biomasa como fuente de energía complementaria a la obtenida actualmente con la combustión de los hidrocarburos y la energía nuclear, permite mejorar el medio ambiente en el que vivimos ya que no contribuye al aumento del efecto invernadero.

El objetivo de este proyecto ha sido hallar una ecuación cinética con sus constantes cinéticas (energía de activación y factor preexponencial) que describa y controle el proceso de devolatilización del cardo (que sucede en el intervalo de 150-450 °C), etapa previa a la combustión. Con esta ecuación y parámetros cinéticos se pueden diseñar los equipos necesarios de pirólisis, combustión y/o gasificación, objetivo que está fuera del alcance de este proyecto pero que puede plantearse como ampliación.

Para obtener la cinética correcta se ha realizado un amplio estudio bibliográfico de procesos de simulación de pirólisis y combustión que otros autores investigaron mediante análisis termogravimétrico (TGA), técnica de la que proceden los datos cinéticos de laboratorio de evolución del peso de la muestra de cardo con el tiempo y con la temperatura a diferentes tasas de calentamiento y con una muestra de tamaño diferente.

A partir de los modelos cinéticos de la bibliografía se ha utilizado la herramienta Microsoft EXCEL hasta encontrar una ecuación cinética que se ajustase satisfactoriamente a los datos termogravimétricos del cardo y que tuviese sentido físico en relación a los resultados que obtuvieron otros autores con pirólisis de biomásas diversas. La cinética que mejor cumple estos requisitos se corresponde con la Ecuación 12, la cual sirve para hallar los valores de las constantes cinéticas:

$$\ln [-\ln (1-\alpha)] = \ln \left[\left(\frac{A * R * T^2}{\beta * E_a} \right) - \frac{E_a}{R * T} \right]$$

La forma de expresar la ecuación de velocidad que describe el proceso de devolatilización del cardo se indica a través de la Ecuación 4, siendo $f(\alpha) = 1-\alpha$, es decir, que el mecanismo que controla la etapa del proceso es la reacción química de orden uno:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R * T}\right)} * f(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R * T}\right)} * (1-\alpha)$$

Una vez encontrada la cinética correcta se han comparado los valores de las constantes cinéticas del cardo con otras estudiadas en la bibliografía para diferentes biomásas y se han encontrado algunos valores similares. Para mejorar el ajuste cinético se han estudiado dos intervalos de temperaturas: para el intervalo de 150-450 °C se obtiene una energía de activación de 65431.18-69331.28 J/mol y un factor pre-exponencial de $6.37 * 10^4$ - $5.71 * 10^5$

min⁻¹ con una regresión aproximada de 0.97 para las cuatro tasas de calentamiento, valores similares a los disponibles en la bibliografía para la caña o junco y para la cáscara de palma, cuyos mecanismos también se corresponden con la reacción química de primer orden y cuyas constantes cinéticas son $E_a = 65.31$ kJ/mol y $A = 7.32 \cdot 10^4$ min⁻¹ y $E_a = 54-55$ kJ/mol y $A = 7.45 \cdot 10^3 - 1.36 \cdot 10^4$ min⁻¹ (dependiendo del valor de la tasa de calentamiento). Para el intervalo de 150-350 °C se obtiene una energía de activación de 79889.23-82595.43 J/mol y un factor pre-exponencial de $4.62 \cdot 10^6 - 1.90 \cdot 10^7$ min⁻¹ con una regresión aproximada de 0.98 para las cuatro tasas de calentamiento, valores similares a los disponibles en la bibliografía para los bastoncillos de algodón (material celulósico), cuyo mecanismo también es la reacción química de primer orden y cuyas constantes cinéticas son $E_a = 84.45$ kJ/mol y $A = 4.07 \cdot 10^6$ min⁻¹.

También se ha comprobado que se obtuvieron unas constantes cinéticas casi idénticas para dos muestras de cardo de tamaños de partícula diferentes: una mayor a 0.5 mm y la otra menor a 1 mm; por tanto, el tamaño de partícula de la muestra no afecta al proceso de devolatilización del cardo.

Posteriormente se ha procedido a realizar un estudio estadístico (con los resultados obtenidos del estudio realizado con el intervalo de 150-350 °C) de cómo se ven afectados la energía de activación, el factor pre-exponencial y la temperatura (T_{50}) cuando se ha volatilizado la muestra hasta alcanzar la masa m_t con la tasa de calentamiento. A partir de este estudio estadístico se concluye que: la energía de activación aumenta ligeramente al aumentar la tasa de calentamiento; lo mismo sucede con el factor preexponencial pero aumenta con mayor sensibilidad; la (T_{50}) también aumenta ligeramente. Estas variaciones en estos tres parámetros pueden deberse a fenómenos de difusividad másica y térmica. A continuación se muestran las funciones matemáticas que relacionan estas variables con la tasa de calentamiento:

$$\text{Factor pre-exponencial} = \frac{1}{1,04756 \cdot 10^{-8} + \frac{0,00000101467}{\text{Tasa de calentamiento}}}$$

$$\text{Constante } T_{50} = 564,472 + 0,938644 \cdot \text{Tasa de calentamiento}$$

$$\text{Constante } T_{50} = \frac{1}{0,00177053 - 0,00000277 \cdot \text{Tasa de calentamiento}}$$

No existe una función que relacione la energía de activación con la tasa de calentamiento ya que ésta primera se mantiene prácticamente constante. Para la constante T_{50} se han indicado dos funciones ya que tienen unos valores similares de correlación matemática y estadística.

Como mejora del trabajo en la precisión de la descripción del proceso de devolatilización del cardo habría que utilizar cinéticas más complejas que aparecen en algunos artículos estudiados, pero cuyo simulación requiere de programas más complejos que Microsoft EXCEL.

Para ampliar el estudio estadístico sería necesario disponer de unos datos termogravimétricos de pirólisis de cardo para diferentes tamaños de partícula con varias tasas de calentamiento y con varios caudales de gas inerte (N_2) para poder relacionar los

tres parámetros citados anteriormente con el diámetro de partícula, la tasa de calentamiento y el caudal de gas inerte mediante un análisis multifactorial.

Mi trabajo en este proyecto se centra por un lado en el estudio bibliográfico (en inglés mayoritariamente, pero al ser un lenguaje técnico, con gráficas y ecuaciones se entienden bien los textos) y por otro en las simulaciones. La dificultad que he tenido es que nunca antes había realizado un Proyecto como éste en el que es crucial anotar en la memoria el Procedimiento Experimental paso a paso (tanto de simulaciones exitosas como de las que no lo son) e indicando los resultados extraños que pueden obtenerse tras las simulaciones pero que al compararlos con los de la bibliografía ya no son tan extraños como ocurrió cuando variaban las constantes cinéticas con la tasa de calentamiento. En este punto tuve que pedir ayuda a mi directora y a mi ponente del proyecto para solventar este imprevisto. Por otro lado, también he aprendido que es muy importante saber la fuente de la que procede la información para saber si ésta es fiable y científica como ocurre con Science Direct que es la base de datos que he utilizado. El resto de dificultades han sido más lingüísticas en relación a cómo redactar correctamente un Proyecto Fin de Carrera para que éste sea comprensible, labor que debo agradecer de nuevo a mi ponente y especialmente a mi directora.

Finalmente agradezco a mi directora Carmen Bartolomé y a mi ponente Uxue Alzueta por el tiempo y la comprensión que me han dedicado.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas)
http://www.energiasrenovables.ciemat.es/suplementos/sit_actual_renovables/biomasa.htm

Miliarium. Ingeniería Civil y Medio Ambiente.
http://www.miliarium.com/monografias/energia/E_Renovables/Biomasa/Biomasa.asp

S. V. Loo, J. Koppejan. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*

G. Vtirhegyi, M.J. Antal, E. Jakab, P. Szabé. *Kinetic modeling of biomass pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 42, 73-87, 1997.

H.B. Vuthaluru. *Investigations into the pyrolytic behaviour of coal/biomass blends using thermogravimetric analysis*. Bioresource Technology 92, 187–195, 2004.

T. Mani, P. Murugan, J. Abedi, N. Mahinpey. *Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics*. Chemical Engineering Research and Design, 2010.

M. Lapuerta; J. J. Hernández, J. Rodríguez. *Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis*. Biomass and Bioenergy 27, 385–391, 2004.

J. L. Valverde, C. Curbelo, O. Mayo and C. B. Molina. *Pyrolysis kinetics of tobacco dust*. Trans IchemE 78, 921-923, 2000.

[1] IDAE. *Energía de la biomasa*. Manuales de Energías Renovables 2, 11-16, 2007

[2] eRenovable. Blog de Energías Renovables.
<http://erenovable.com/2007/11/15/espana-y-el-protocolo-de-kyoto-mucho-mas-lejos-de-cumplir/>

[3] P.S. González. *Curso provincial de energías renovables en convenio con la Universidad y CFIE 1. Biomasa*. Universidad de Valladolid. Laboratorio de Energías Renovables, Departamento de Física Aplicada.

[4] A. Gonzalo. *Procesado termoquímico de fangos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales*. Tesis Doctoral. Zaragoza, 2004.

[5] P. Glarborg, A.D. Jensen, J.E. Johnsson. *Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems*. Progress in energy and combustion science 29, 89–113, 2003.

[6] Web del grupo de investigación ‘Grupo de Procesos Termoquímicos’ del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. CPS, Universidad de Zaragoza

<http://www.cps.unizar.es/~proter/Gasificaci%F3n.htm>

[7] Textos científicos.

<http://www.textoscientificos.com/energia/combustibles/teoria-combustion>

[8] P. Canalís, J. Royo, F. Sebastián, J. Pascual, R. Tapia. *La co-combustión: una alternativa para la utilización de la biomasa residual*. Fundación CIRCE –Centro de Investigación de Recursos y Consumos Energéticos, Universidad de Zaragoza.

[9] A. Cabanillas. *Gasificación de biomasa. Conversión Energética*. Presentación Powerpoint. CIEMAT, Madrid.

[10] S. Ruiz, A. Gil, C. Cortés, M. Aho, A. J. Pedersen, A. Sanchez, J. Azcue. *Future of Biofuels: use of Cynara cardunculus Biomass in Fossil Power Plants*.

[11] F. Sebastián, D. García, A. Rezeau. *Energías Renovables. Energía de la biomasa (volumen I)*. Prensas Universitarias de Zaragoza, 2010.

[12] M. W. Zúñiga, L. F. Ruiz, M. Hernández, *Bioingeniería. Tomo VI*. Editorial Universidad de Antioquía. Medellín. 2007.

[13] S. Y. Yorulmaz, A. T. Atimtay. *Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis*. Fuel Processing Technology 90, 939–946, 2009.

[14] C. D. Blasi. *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science 34, 47–90, 2008.

[15] P. T. Williams, N. Ahmad. *Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis*. Applied Energy 66, 113-133, 2000.

[16] J.O. Jaber, S.D. Probert. *Non-isothermal thermogravimetry and decomposition kinetics of two Jordanian oil shales under different processing conditions*. Fuel Processing Technology 63, 57–70, 2000.

[17] T. Wongsiriamnuay, N. Tippayawong. *Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis*. Bioresource Technology, 2010.

[18] J. Guo, A.C. Lua. *Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model*. Biomass and Bioenergy 20, 223–233, 2001.

[19] S. S. Idris, N. A. Rahman, K. Ismail, A. B. Alias, Z. A. Rashid, M. J. Aris. *Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA)*. Bioresource Technology, 2010.

[20] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, L. Chun, T. Junmao. *Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae Dunaliella tertiolecta using thermogravimetric analyzer*. Bioresource Technology 101, 359–365, 2010.

- [21] M.E. Sanchez, M. Otero, X. Gomez, A. Moran. *Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes*. Renewable Energy 34, 1622–1627, 2009.
- [22] D. Na, Z. Yu-feng, W. Yan. *Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition*. Waste Management 28, 1572–1580, 2008.
- [23] C.A. Koufopoulos, N. Papayannakos, *Modeling of the pyrolysis of biomass particles: studies on kinetics thermal and heat transfer effects*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 69, 907–915, 1991.
- [24] C. Di Blasi, B. Carmen, S. Antonio, G.H. Elier. *Pyrolytic behaviour and products of some wood varieties*. Combust. Flame 124, 165–177, 2001.
- [25] A. K. Sadhukhan, P. Gupta, T. Goyal, R. K. Saha. *Modelling of pyrolysis of coal–biomass blends using thermogravimetric analysis*. Bioresource Technology 99, 8022–8026, 2008.
- [26] R.K. Agrawal. *Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 66, 403–412, 1988.
- [27] J.A. Conesa, J. A. Caballero, A. Marcilla, R. Font. *Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose*. Thermochimica Acta 254, 175–192, 1995.
- [28] F.J. Kilzer, A. Broido. *Speculations on the nature of cellulose pyrolysis*. Pyrodynamic 2, 151–163, 1965.
- [29] F. Shafizadeh, P. P. S. Chin. *Thermal deterioration of wood*. ACS Symposium Series 43, 57–81, 1977.
- [30] L.T. Vlaev, I.G. Markovska, L.A. Lyubchev. *Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk*. Thermochimica Acta 406, 1–7, 2003.
- [31] L. Wilson, W. Yang, W. Blasiak, G. R. John, C. F. Mhilu. *Thermal characterization of tropical biomass feedstocks*. Energy Conversion and Management 52, 191–198, 2010.
- [32] A. Melgar, D. Borge, J. F. Pérez. *Estudio cinético del proceso de devolatilización de biomasa lignocelulósica mediante análisis termogravimétrico para tamaños de partícula de 2 a 19 mm*. Dyna 155, 123–131, 2008.
- [33] L. Zhou, Y. Wang, Q. Huang, J. Cai. *Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis*. Fuel Processing Technology 87, 963–969, 2006.
- [34] H. Sutcu. *Pyrolysis by thermogravimetric analysis of blends of peat with coals of different characteristics and biomass*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 38, 245–249, 2007.
- [35] M.V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera. *Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion*. Bioresource Technology 101, 5601–5608, 2010.

- [36] C.J. Gomez, G. Varhegyi, L. Puigjaner. *Slow pyrolysis of woody residues and an herbaceous biomass crop: a kinetic study*. Industrial & Engineering Chemistry Research 44, 6650–6660, 2005.
- [37] D.K. Shen, S. Gua, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang. *Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment*. Fuel 88, 1024–1030, 2009.
- [38] S. Hu, A. Jess, M. Xu. *Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models*. Fuel 86, 2778–2788, 2007.
- [39] P.B. Gangavatib, M.J. Safia, A. Singha, B. Prasada, I.M. Mishraa. *Pyrolysis and thermal oxidation kinetics of sugar mill press mud*. Thermochimica Acta 428, 63-70, 2005.
- [40] D. F. Arseneau. *Competitive reactions in the thermal decomposition of cellulose*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 49, 632-638, 1971.
- [41] R.K. Agrawal. *Compensation Effect in the Pyrolysis of Cellulosic Materials*. Thermochimica Acta, 347-351, 1985.
- [42] H. Tanaka. *Thermal analysis and kinetics of solid state reactions*. Thermochimica Acta 267, 29-44, 1995.
- [43] N. Koga, H. Tanaka. *A physico-geometric approach to the kinetics of solid state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids*. Thermochimica Acta 388, 41-61, 2002.
- [44] C.F. Dickinson, G.R. Heal. *Solid-liquid diffusion controlled rate equations*. Thermochimica Acta 340-341, 89-103, 1999.
- [45] M. Ahmaruzzaman, D.K. Sharma. *Non-isothermal kinetic studies on co-processing of vacuum residue, plastics, coal and petrocrop*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 73, 263–275, 2005.
- [46] E. Kastanaki, D. Vamvuka, P. Grammelis, E. Kakaras. *Thermogravimetric studies of the behavior of lignite–biomass blends during devolatilization*. Fuel Processing Technology 77–78, 159–166, 2002.
- [47] O. Levenspiel. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Editorial Reverté, S.A. Barcelona. 1986.
- [48] Manual de usuario del programa estadístico Statgraphics Centurion XVI.
- [49] D. Borge. *Estudio y caracterización cinética del proceso de devolatilización de combustibles sólidos mediante análisis termogravimétrico*. Proyecto Fin de Carrera. Valladolid, 2007.